



## **Behandling av lakvatten med kemiska oxidationsmedel för att delvis bryta ned oönskade organiska föreningar – En studie utförd vid Hovgårdens avfallsanläggning i Uppsala**

Treatment of leachate with chemical oxidants to partly brake down organic compounds – a study performed at the Hovgården landfill in Uppsala

**KARIN WERTSBERG**



## SAMMANFATTNING

Senast i december 2004 skall en förnyad tillståndsansökan för Hovgårdens avfallsanläggning i Uppsala lämnas in till miljödomstolen. Inför miljödomstolens prövning vill Uppsala kommun få bättre kunskap om vad lakvattnet innehåller, främst i form av organiska föreningar, samt hitta en metod för att minimera utsläppen av dessa föreningar. Syftet med studien var att hitta en praktisk och ekonomisk metod baserad på kemisk oxidation med oxidationsmedel. De oxidationsmedel som undersökts är Fentons reagens, kaliumpermanganat, kaliumperoxodisulfat, Oxypro samt väteperoxid.

Lakvattnet hämtades på Hovgårdens avfallsanläggning vid två punkter i nuvarande reningsanläggning. Dessa var obehandlat lakvatten samt lakvatten som behandlats i en luftad damm och därefter sedimenterats. Dessutom hämtades slamvatten från lagringsceller för avloppsslam som senare tillsätts reningsanläggningen för lakvattnet.

För att undersöka oxidationseffekten har UV-absorptionen vid våglängderna 253,7 nm och 260,0 nm mätts vid olika pH-värden. En reduktion av UV-absorptionen vid dessa våglängder indikerar en reduktion av aromater i lakvattnet. För oxidering med kaliumpermanganat, väteperoxid och Fentons reagens har även halten av järn och mangan mätts. Resultaten visade en reduktion av UV-absorptionen i lakvattnet vid stigande tillsats av kaliumpermanganat samt vid användning av Fentons reagens. För väteperoxid erhöles endast en reduktion av järn i lakvattnet. Oxidationsmedlen kaliumperoxodisulfat och Oxypro medförde en oförändrad UV-absorption. Användning av Fentons reagens är ej praktiskt lämplig då metoden kräver ett pH-värde omkring 4. Vidare studier koncentrerades därför till användning av kaliumpermanganat.

Vid ytterligare oxidationsstudier med kaliumpermanganat tillsattes 20 mg  $\text{KMnO}_4$  per liter lakvatten och lakvattnets pH-värde justerades till pH 9. Den tillsatta dosen gav i tidigare försök en reduktion av UV-absorptionen och är samtidigt ekonomiskt överkomlig och praktiskt tillämpbar. Två försök utfördes på obehandlat lakvatten samt ett försök på lakvatten som behandlats i en luftad damm och därefter sedimenterats. De analyser som utfördes var UV-absorption samt koncentration av järn, mangan,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ , TOC, EGOM, EOX, fenoxysyror och klorfenoler.

Reduktionen av UV-absorptionen vid tillsats av 20 mg  $\text{KMnO}_4$  var i två försök 17-19 %. I det tredje och sista försöket var reduktionen endast 5 %. Den låga reduktionen berodde troligen på att lakvattnet var mer koncentrerat och att mer lättoxiderade föreningar än aromater förbrukade den tillsatta dosen av kaliumpermanganat. En försämrad reduktion var synlig även för andra parametrar i detta försök.

Reduktionen av TOC efter försöken var mellan 3 % och 12 %. Halten av  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  var svår att mäta och resultaten är därför osäkra. Koncentrationerna av EGOM och EOX i lakvattnet var ej detekterbara vilket innebär att koncentrationen av EGOM var betydligt lägre än i lakvatten från flera andra deponier i Sverige. Även koncentrationen för majoriteten av klorfenolerna var lägre än detektionsgränsen. Det har därför inte varit möjligt att se någon reduktion av EGOM, EOX och flertalet klorfenoler efter oxidationen. För fenoxysyrorna var det främst mekoprop som var intressant och koncentrationen av denna ökade i försöket. Detta kan bero på att proverna förväxlats. Ytterligare ett försök utfördes därför och koncentrationen av mekoprop mättes av ett annat laboratorium. Resultaten av dessa analyser visade en reduktion med 11 %. Det är dock nödvändigt att utföra fler analyser innan några slutsatser kan dras.

Även analyser av lakvattnets nitrifikationshämning har utförts. Denna var genom hela reningsanläggningen relativt hög, ca 20 %. En orsak till de höga värdena är sannolikt den höga kloridhalten (ca 3500 mg/l) i lakvattnet och att bakterierna i slammet som använts vid analysen ej var acklimatiserade till denna.

## ABSTRACT

A renewed application for environmental permit for the Hovgården landfill in Uppsala shall be submitted before December 2004, therefore the municipality of Uppsala needs improved knowledge of the contents, mostly organic compounds in the leachate and they also want to find a method to minimize the emissions of these compounds. The purpose of this study was to find a practical and economical method based on chemical oxidation using oxidants. The oxidants investigated are Fenton's reagent, hydrogen peroxide, Oxypro, potassium permanganate, and potassium persulfate.

The study was made on untreated leachate and leachate that has been treated in an aerated dam followed by sedimentation dams collected from the Hovgården landfill, and also on sludge water from sludge storage cells.

The effects of the five oxidants have been established by analysing the UV absorbance at the wavelengths 253,7 nm and 260,0 nm at different pH values. The UV absorbance was used to indicate the amount of aromatic hydrocarbons in the water. Also analyses of iron and manganese were done after the experiments with potassium permanganate, hydrogen peroxide and Fenton's reagent. The results showed a reduction of the UV absorbance in the leachate when potassium permanganate or Fenton's reagent was used. Only a reduction of iron was obtained when using hydrogen peroxide. The oxidants potassium persulfate and Oxypro did not change the UV absorbance of the leachate. Fenton's reagent demands a pH value about 4 which means that this method is not practical to use and not economically interesting. Further studies have therefore been concentrated on using potassium permanganate.

Further experiments were performed by adding 20 mg potassium permanganate per litre leachate and the pH-value was adjusted to 9. The added dose gave, in earlier performed experiments, a reduction of the UV absorbance and was also practically and economically feasible. Analyses of the UV absorbance and concentration of iron, manganese, COD<sub>Cr</sub>, TOC, EGOM, EOX, phenoxy acids and chlorophenols were done after the experiments.

The reduction of the UV absorbance after oxidation with 20 mg KMnO<sub>4</sub> were, in two experiments, between 17-19 % but in one experiment it was only 5 %. This low reduction can probably be explained by the high concentration of the leachate, which means that easily oxidized compounds consumed the added dose of potassium permanganate. A low reduction was also observed for other parameters in this experiment.

The reduction of TOC after oxidation was between 3 % and 12 %. The concentration of COD<sub>Cr</sub> was difficult to determine and the results uncertain. The concentrations of EGOM and EOX in the leachate were not detectable which means that the concentration of EGOM was considerably lower compared to leachates from other landfills in Sweden. Also most of the chlorophenols were not detectable. The concentration of mecoprop, which is a phenoxy acid was higher after the experiment than before. The reason for this could be that the samples have been mixed up. Therefore an additional experiment was performed and the concentration of mecoprop was analysed by another laboratory. The results of these analyses showed a reduction of 11 %. It is however necessary to perform additional experiments before any conclusions can be made.

The inhibition of nitrification by the leachate was analysed and found relatively high, about 20 %, for the different waters. One reason for the large inhibition is probably the high concentration of salt (NaOH) (about 3500 mg/l) in the leachate and the bacteria in the sludge used in the analyses were not acclimatized to this.

## **FÖRORD**

Först vill jag tacka Hans Holmström, min teoretiska handledare, och Charlotte Stenberg som varit min praktiska handledare på VA- och avfallskontoret på Uppsala kommun. Jag vill även tacka övriga på kontoret för trevliga fikaraster, luncher och personalfester och även för tips om allt ifrån kajak och dykning till avfallshantering.

Jag vill även tacka personalen på Vattenlaboratoriet för den trevliga stämningen när jag utförde mina oxidationsförsök. Tack till Bodil Pettersson samt övriga som alltid har hjälpt mig och svarat på mina frågor, även frågor gällande träning och tävling med hund.

Även ett stort tack till min handledare Björn Vinnerås på Institutionen för biometri och teknik, SLU, som har gett mig tips och råd samt hjälpt mig att färdigställa rapporten.

## INNEHÅLL

INLEDNING .....	7
SYFTE .....	7
Avgränsningar .....	8
LITTERATURSTUDIE .....	8
Organiska föreningar i deponi .....	8
Föreningar undersökta i denna studie .....	9
Specifika organiska föreningsgrupper .....	9
Organiska summaparametrar .....	11
Järn och mangan .....	12
Nitrifikationshämning .....	13
Alkalinitet .....	13
Studerade oxidationsmedel .....	13
Kaliumpermanganat .....	13
Väteperoxid .....	15
Fentons reagens .....	16
Kaliumperoxodisulfat .....	16
Oxypro .....	17
Hovgårdens avfallsanläggning .....	17
Nuvarande lakvattenhantering .....	17
Lakvattnets sammansättning .....	18
MATERIAL OCH METODER .....	20
Provtagning av lakvatten .....	20
Beredning av brukslösningar .....	21
Försöksuppläggning .....	21
Kaliumpermanganat .....	22
Väteperoxid .....	23
Kaliumperoxodisulfat .....	24
Oxypro .....	24
Fentons reagens .....	24
Riktade oxidationsförsök med kaliumpermanganat .....	25
Nitrifikationshämning .....	26
Alkalinitet .....	26
Analyser .....	26
RESULTAT .....	28
Kaliumpermanganat .....	28
Väteperoxid .....	29
Kaliumperoxodisulfat och Oxypro .....	30
Fentons reagens .....	31
Riktade oxidationsförsök med kaliumpermanganat .....	31
Nitrifikationshämning .....	34
Alkalinitet .....	34
DISKUSSION .....	35
Väteperoxid .....	35
Kaliumperoxodisulfat och Oxypro .....	36
Fentons reagens .....	36
Kaliumpermanganat .....	37
Absorption .....	40
COD <sub>Cr</sub> och TOC .....	41
EGOM och EOX .....	41
Klorfenoler .....	41
Fenoxisyror .....	41
Nitrifikationshämning .....	42
Järn .....	43
Mangan .....	43
Alkalinitet .....	44
Dioxiner .....	44
Avslutande diskussion .....	46

SLUTSATSER .....	47
REFERENSER.....	48
Tryckta referenser .....	48
Internet-referenser .....	49
Personliga meddelanden.....	50
Ej tryckta referenser .....	50

## INLEDNING

Lakvatten uppstår när vatten passerar genom en deponi. Under passagen extraherar vattnet partiklar samt organiska föreningar och metaller ur avfallet. I lakvattnet finns därför oönskade föreningar som kan vara skadliga för människan, djuren och miljön. För att minska utsläppen av dessa oönskade ämnen till recipienten är det nödvändigt att behandla vattnet.

Vid många kommunala avfallsupplag i Sverige (ca 60 %) sker idag lokal behandling av lakvattnet. Dock förekommer det fortfarande att obehandlat lakvatten leds via ledningar från deponin till närmsta reningsverk (RVF, 2001a). Det obehandlade lakvattnet är en möjlig källa till tungmetaller och persistenta organiska föreningar i slam från reningsverk som tar emot detta vatten. Detta är en anledning till att Lantmännens riksförbund (LRF) råder sina medlemmar att inte använda slam från reningsverk (Stråe, 2000). Användning av slam i jordbruket skulle förbättra växtnäringsämnenas kretslopp och det är dessutom ett billigt gödselmedel.

Vissa av de organiska föreningarna som förekommer i lakvatten utgör stora miljöproblem då de är toxiska och cancerogena. Exempel på sådana föreningar är bekämpningsmedel, PCB, ftalater och klorfenoler. En metod som kan användas för att minska utsläppen av organiska ämnen till recipienten är kemisk oxidering med olika oxidationsmedel. Vid oxidationen eftersträvas delvis eller fullständig nedbrytning av oönskade organiska föreningar och även oorganiska föreningar. Idag används denna teknik som en metod att främst rena industriellt avloppsvatten i länder som USA. Sannolikt kan denna metod även tillämpas på lakvatten då detta vatten ofta innehåller stora mängder organiska ämnen.

På Hovgårdens avfallsanläggning i Uppsala kommun renas lakvattnet med hjälp av lokal behandling i en maskinellt luftad aerob damm och tre sedimenteringsdammar samt ett reningsverk med kemisk flockning genom tillsats av järnklorid och natriumhydroxid. Flockarna skiljs med galler. Därefter släpps lakvattnet till recipienten.

Senast i december 2004 skall en förnyad tillståndsansökan för Hovgårdens avfallsanläggning lämnas in till miljödomstolen. Inför prövningen vill Uppsala kommun få bättre kännedom om innehållet av oönskade organiska föreningar i lakvattnet. Kommunen vill även undersöka möjligheten att reducera mängden organiska föreningar via kemisk oxidering med olika oxidationsmedel. Medlen som studeras skall vara lätta att använda vid praktisk drift utan att vara för kostsamma. Vid oxideringen förväntas vissa svårnedbrytbara organiska föreningar delvis brytas ned till mer biologiskt tillgängliga föreningar. Därefter ska vattnet ledas till en framtida biologisk behandling, där föreningarna förväntas brytas ned fullständigt

## SYFTE

Syftet med arbetet var att undersöka hur tillsats av olika oxidationsmedel bryter ned vissa oönskade organiska föreningar i lakvattnet från Hovgårdens deponi. Dessutom skall minst en behandlingsmetod rekommenderas. Behandlingsmetoden skulle vara enkel att hantera i praktisk drift utan att vara för kostsam. De oxidationsmedel som undersöktes var Fentons reagens, kaliumpermanganat, kaliumperoxodisulfat (kaliumpersulfat), Oxypro (handelsnamn på ett oxidationsmedel) samt väteperoxid.

## **Avgränsningar**

Studien behandlar endast lakvatten från Hovgårdens avfallsanläggning. Det är därför nödvändigt att utföra ytterligare undersökningar för tillämpning på lakvatten från andra avfallsanläggningar. Innehållet i vattnet skiljer sig beroende på typ av avfall som deponerats samt lokala förutsättningar såsom upplagets ålder.

## **LITTERATURSTUDIE**

### **Organiska föreningar i deponi**

Under 1990-talet har mängden hushållsavfall ökat med ungefär 1,5 % per år och ökningen av avfallsmängden fortsätter in på 2000-talet. År 2001 var den totala mängden hushållsavfall 3 929 200 ton vilket är en ökning med 3,5 % jämfört med föregående år (RVF, w.2003). Industriavfall och hushållsavfall innehåller miljöfarliga ämnen och miljöfarliga nedbrytningsprodukter såsom organiska föreningar och tungmetaller. De miljöfarliga föreningarna kan extraheras ur avfallet och följa med lakvattnet ur deponin (Öman, 1998a).

Deponering av organiskt material innebär miljö- och driftproblem. De främsta miljöproblemen består bland annat av emissioner av toxiska organiska föreningar från lakvattnet och metangasproduktion i deponin. Det främsta driftproblemet är sättningar i deponin då avfallet minskar i volym. Detta leder till ökad lakvattenproduktion (Öman, 1998b). Metan och koldioxid i form av deponigas bidrar till ökad växthuseffekt. Metan är ungefär åtta gånger skadligare än koldioxid och deponier bidrar med stor andel metan till atmosfären. Deponigas har även en negativ inverkan på den närmsta omgivningen. Sådan inverkan kan vara skador på vegetation, luktproblem samt skapande av explosiva blandningar i form av luft och metan (Hogland, 1994). Deponering av organiskt material innebär en resursförlust av material som är möjligt att återvinna och återanvända. Deponering leder även till en förlust av mark då deponin kräver mark i anspråk. Organiskt material innehåller organiska föreningar som ofta är svårnedbrytbara och miljöfarliga vilket medför en miljöpåverkan av yt- och grundvatten när dessa föreningar med lakvattnet når recipienten, framförallt i ett långsiktigt perspektiv. (Montelius, 1998)

Definitionen av lakvatten från en deponi är ”det nederbörds-, yt eller grundvatten som lämnar en deponi efter passage genom avfallet eller som ytavrinner från avfallet” (Naturvårdsverket, 1996). Mängden lakvatten som genereras beror till största delen på nederbörden. Andra faktorer som har betydelse är de rådande hydrologiska och hydrogeologiska förhållandena inom området, t.ex. eventuell grundvatteninträngning och ytvattentillrinning. Ytterligare en faktor är förändringar i avfallets vatteninnehåll (Naturvårdsverket, 1992). Transporten av lakvatten i en deponi sker ofta genom sprickor och zoner med grövre material, eftersom en deponi ofta innehåller heterogent avfall (Öman, 1998a).

Lakvattnet kan innehålla höga halter av ammonium, salter, metaller och organiska föreningar. Exempel på organiska föreningar som hittats i lakvatten är aromater och halogenerade föreningar. I lakvatten har hittills över 250 organiska föreningar identifierats från svenska deponier (Öman, 1998a). De mest problematiska föreningarna är de som är mer eller mindre stabila. Organiska miljögifter kännetecknas av persistens, toxicitet och att de har förmågan att bioackumuleras (Aulin, 1998).



Föreningar i en deponi har olika benägenhet att binda till fast material (sorption) respektive lösa sig i vatten, vilket kan kvantifieras med värdet på  $K_{ow}$ , fördelningskonstant mellan oktanol och vatten.  $K_{ow}$ -värdet kan bestämmas laborativt eller beräknas. En organisk förening med ett högt värde på  $K_{ow}$  är mindre löslig i vatten och det är mer troligt att den sorberas på organiska ytor eller partiklar i deponin. Värdet på  $K_{ow}$  bestäms av föreningens polaritet vilket i sin tur är beroende av de funktionella grupper som ingår i molekylen. I lakvatten förekommer ofta föreningar som har en  $\log K_{ow} < 3,4$ , vilket innebär att en stor andel av de organiska föreningarna kan förekomma i lakvatten (Aulin, 1998).

## Föreningar undersökta i denna studie

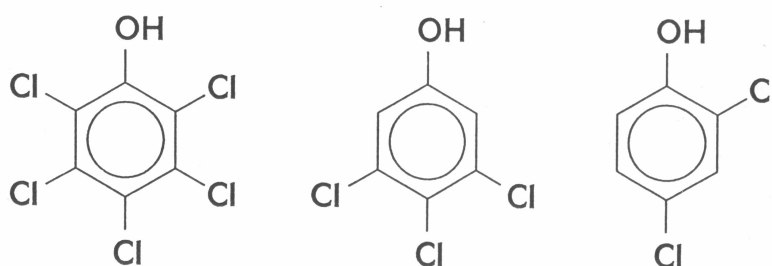
### Specifika organiska föreningsgrupper

#### Klorfenoler

Klorfenoler används vid färg- och läkemedelsframställning och vid tillverkning av bekämpnings-, träskydds- och konserveringsmedel (Stockholm Vatten, 1991). Pentaklorfenol (figur 1) är den mest använda klorfenolen och har använts som träskyddsmedel sen slutet av 1930-talet. Störst var produktionen av klorfenoler under 1970-talet och sedan 1977 är all användning av klorfenoler förbjuden i Sverige (Öberg, 1990).

Klorfenoler är uppbyggda av en fenolring bestående av en aromatisk ring (bensenring) med en bunden hydroxylgrupp (-OH) och en eller flera kloratomer. Hydroxylgruppen ger föreningen polära egenskaper men med ökat antal kloratomer minskar polariteten. Pentaklorfenol har därmed låg polaritet och är därmed relativt svårlöslig i vatten (Naturvårdsverket, 1998). Flyktigheten hos klorfenoler är låg och minskar med ökande kloreringsgrad (Kauppinen, 1984).

Klorfenoler kan ge smak och lukt åt dricksvatten i så låga koncentrationer som 1 µg/l. Polyklorerade fenoler är cellgifter och det är därför viktigt att minimera utsläpp av dessa föreningar till recipienten (Öman m.fl., 2000b).

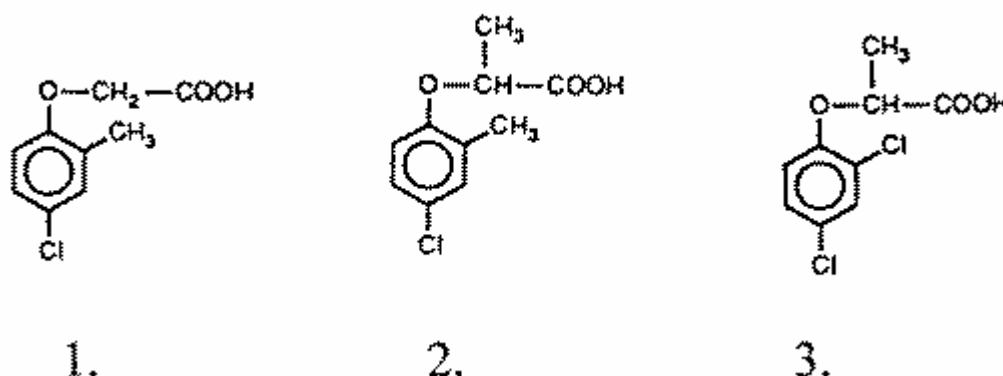


Figur 1. Strukturformler av pentaklorfenol, 3,4,5-triklorfenol och 2,4-diklorfenol (Öberg, 1990).

#### Fenoxisyror

Fenoxisyror utgörs av substituerade fettsyror som är lösliga i vatten i form av salter. De används som bekämpningsmedel inom skogsindustrin och jordbruket samt även i trädgårdar mot bland annat ogräs, svamp, insekter och kvalster. Jordbrukets bekämpningsmedel är ofta baserade på organiska föreningar med begränsad löslighet i vatten. Exempel på föreningar

som används är MCPA, mekoprop (MCP) och diklorprop (2,4-DP) (figur 2). Undersökningar av svenska åar och sjöar visar bekämpningsmedelshalter över de koncentrationer som kan orsaka ekotoxikologiska effekter. Vanligast förekommande bekämpningsmedel i vattendragen var bentazon, diklorprop, MCPA och mekoprop. Rester av bekämpningsmedel hittas regelbundet i vatten från jordbrukspåverkade områden. Användningen av fenoxisyror har under senare tid förskjutits mot mekoprop och MCPA då dessa föreningar har låg klorhalt och är mindre persistenta (Öman m.fl., 2000b).



Figur 2. Strukturformler för fenoxisyrorna MCPA (1), mekoprop (MCP) (2) och diklorprop (3) (Lunds Universitet, w. 1998)

Höga halter av vissa fenoxisyror, främst mekoprop, har uppmätts i lakvatten från flera avfallsanläggningar i Sverige (Öman m.fl., 2000a) men ursprungskällan är osäker. Enligt Rügge m.fl. (1998) har försök visat att anaerob nedbrytning av mekoprop är obefintlig. Detta kan vara en förklaring till att föreningen ackumuleras i deponin. Försök med aerob behandling har visat viss nedbrytning av mekoprop och även nedbrytning av diklorprop (Rügge m. fl., 2002).

### Dioxiner

Dioxiner är persistenta miljögifter som anrikas i näringskedjor och de kan orsaka allvarliga störningar i olika ekosystem. Bland dioxinerna finns de mest giftiga ämnena som känns till.

Dioxiner är ett samlingsnamn för 210 olika klorerade dibensodioxiner (CDD) och dibensofuraner (CDF). Av dessa är 17 dioxiner i varierande grad giftiga och 2,3,7,8-TCDD är den mest giftiga. Dioxiners giftighet eller toxicitet anges i TCDD-ekvivalenter, vilket är ett samlingsmått på hur de 17 giftiga dioxinerna är fördelade i t.ex. ett prov med rökgas eller aska.

Dioxiner bildas i många olika verksamheter och processer. Spridningen i miljön sker via produkter som är förorenade med dioxiner eller genom utsläpp från termiska och kemiskt/biologiska processer. Dioxiner kan exempelvis bildas vid all typ av förbränning av organiskt material.

Vid avfallsförbränning bryts 90-95 % av dioxinerna i avfallsbränslet ned till koldioxid, vatten och klorväte p.g.a. höga temperaturer. En mindre mängd av dioxinerna i inkommande avfall följer med partiklar och återfinns i slagg och bottenaska. Vid nedkylningen av rökgaserna bildas dock dioxiner som följer med till rökgasreningen, där en mycket stor del av dessa avskiljs i flygaska och slam som därefter deponeras. Dioxiner i rökgasreningsrester, slagg

samt bottenaska är hårt bundna till partiklar och studier har visat att någon utlakning praktiskt taget inte sker (RVF, 2001b).

### ***Organiska summaparametrar***

Vid bestämning av lakvattnets sammansättning kan analyser av organiska summaparametrar utföras. Dessa parametrar anger ett totalt värde och ger därför inte någon information om specifika halter av toxiska, persistenta eller bioackumulerande ämnen i lakvattnet. Höga värden kan innebära att lakvattnet innehåller stora mängder lättnedbrytbara föreningar medan låga värden kan innebära att lakvattnet innehåller miljöfarliga koncentrationer av halogenerade organiska föreningar, aromater och pesticider. Det är därför viktigt att utöver summaparametrarna mäta koncentrationerna av mer specifika organiska föreningar (Öman, 1998a).

### ***TOC***

Mängden TOC eller totalt organiskt kol i ett prov anger mängden organiskt bundet kol. Bestämningen av TOC sker genom mätning av mängd bildad koldioxid efter att allt organiskt material oxiderats. Oorganiskt kol ( $\text{CO}_2$  och kolsyrans joner) som kan finnas löst i vattnet avlägsnas före TOC-bestämningen genom avdrivning med en inert gas. Vid närvaro av flyktiga organiska föreningar kan TOC-halten bestämmas med differensmetoden (totalt kol - totalt oorganiskt kol). Detta görs när avdrivningen med inert gas kan medföra att flyktiga föreningar såsom bensen, toluen och kloroform delvis avdrivs (Öman m.fl., 2000b).

### ***COD***

COD anger den kemiska syreförbrukningen och ges av den del av vattnets föroreningsinnehåll som kan oxideras med ett kemiskt oxidationsmedel (Svenska kommunförbundet m.fl., 1996). För avloppsvatten och lakvatten används vanligen analys av  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  och då används oxidationsmedlet dikromat (Öman m.fl., 2000b). Analysen sker genom att ett vattenprov oxideras med en känd mängd dikromat vid hög temperatur ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) och i en starkt sur lösning. Efter oxidationen ändras kromets valenstal och det bestäms hur mycket av metallen som återstår. Förbrukningen är ett mått på hur mycket syre som gått åt för att oxidera det organiska materialet i vattnet (Pettersson, pers.). Vid analys av recipient- och dricksvatten används vanligen oxidationsmedlet permanganat vilket betecknas  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ . (Öman m.fl., 2000b)

### ***Aromater***

Aromater är cykliska kolväten uppbyggda av en eller flera bensenringar. Till dessa ringar kan olika typer av funktionella grupper vara bundna. Exempel på funktionella grupper är hydroxyl (OH) som bildar alkoholer samt karboxyl (COOH) som bildar karboxylsyror (Chang, 1998). Halten av aromater kan mätas med hjälp av ultraviolett ljus (UV) vid våglängder runt  $250\text{ nm}$  i naturliga vatten. Ljus vid dessa våglängder absorberas huvudsakligen av aromater i dessa vatten. Normalt görs analysen vid våglängden  $253,7\text{ nm}$  (Karanfil m.fl., 2002; Kitis m.fl., 2002). I Dilling m.fl. (2002) anges att analyserna av UV-absorptionen utförts vid våglängden  $260\text{ nm}$ . Anledningen till det är att den hydrofoba fraktionen av löst organiskt material (DOM) består nästan uteslutande av aromater och denna hydrofoba fraktion absorberar ljus

vid våglängden 260 nm. Absorptionen vid 260 nm är dock begränsad till att användas för vatten innehållande låg nitrathalt (<25 mg/l) och järnhalt (<5 mg/l).

En reduktion av UV-absorptionen indikerar en exponentiell reduktion av mängden aromater i vattnet enligt Lambert-Beers lag (Skoog m.fl., 1963). I denna studie har UV-absorptionen undersökts och oxidationens påverkan på denna.

### *EGOM*

EGOM en förkortning av extraherbart gaskromatograferbart organiskt material och används som ett mått på bioackumulerbarhet. Analysen anger den totala mängden organiskt material som är möjligt att extrahera med ett organiskt lösningsmedel. Olika typer av lösningsmedel kan användas under förutsättning att det är hydrofobt, t.ex. används cyklohexan (Öman m.fl., 2000b).

### *EOX*

EOX anger mängden extraherbara organiska halogenerade ämnen. I lakvatten rekommenderas ofta analys av EOX framför AOX (adsorberbara organiska halogenerade ämnen) då höga salthalter, vilket är vanligt i lakvatten, kan störa analysen av AOX. Extraherbara organiska halogenerade ämnen är den fettlösliga delen av AOX och är därmed den del som kan befaras vålla störst störning genom bioackumulering (Öman m.fl., 2000b).

## ***Järn och mangan***

Även koncentrationen av järn och mangan har mätts i denna studie, då de har använts som ett mått på oxidationsmedlens effekt eftersom de båda metallerna är lätta att oxidera.

Koncentrationen av järnjoner i lakvatten styrs till största delen av syretillgången. Vid låg syrehalt i vattnet förekommer järn i tvåvärd reducerad form ( $\text{Fe}^{2+}$ ) som lätttrörliga joner. Metallen oxideras dock mycket lätt till  $\text{Fe}^{3+}$  och bildar svårslöslig järnhydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Järn kan också förekomma bundet till humusämnen och detta järn bör avlägsnas innan analys. Genom att filtrera vattenproverna innan analys är det möjligt att se effekten av oxidationsmedlen. Järn är den tungmetall som förekommer rikligast i grundvattnet och i marken (Öman m.fl., 2000b).

Mangan kan i naturliga vatten förekomma i jonform ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnOH}^+$ ). Metallen kan dessutom bilda komplex med bikarbonater, sulfater, silikater och organiskt material som förekommer i vattnet. Det är även vanligt att mangan är bundet till järn och ammonium i naturliga vatten (Haubry m.fl., 1991b). Vid oxidation av manganjoner ( $\text{Mn}^{2+}$ ) i vattenbehandlingsprocesser bildas mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) vilket faller ut och kan filtreras eller sedimenteras (Gregory m.fl., 2003). Oxidationen av manganjonerna sker i tre processer vilka är: oxidation av manganjoner till mangandioxid, adsorption av manganjoner till mangandioxid samt ytkatalyserad oxidation av den adsorberade manganjonen till mangandioxid (Van Benschoten m.fl., 1991).

### ***Nitrifikationshämning***

Nitrifikationshämningen anger lakvattnets hämmande effekt på oxidationen av ammonium till nitrit och nitrat i aktivt slam från reningsverk. Bestämningen genomförs i syfte att bedöma lakvattnets hämning av biologiska processer (Öman m.fl., 2000b).

I reningsverk som tar emot industriella avloppsvatten och har krav på kväveavskiljning görs ofta uppföljning av nitrifikationshämningsgraden. I avloppsvattnet förekommer olika föreningar som kan verka hämmande på nitrifikationen. Tillförseln av hämmande ämnen till ett reningsverk sker främst med industriellt avloppsvatten. Vid analysen av nitrifikationshämning bör val av slam bestämmas utifrån typ av inkommande avloppsvatten. Vid analys av avloppsvatten i ett reningsverk kan slam från det egna reningsverket eller ett referensslam från ett annat reningsverk användas. I det förstnämnda fallet finns det risk för att bakterierna i slammet är acklimatiserade till de nitrifikationshämmande ämnena från de anslutna industrierna. Istället kan ett referensslam användas. Detta slam bör komma från ett reningsverk där belastningen av industriavlopp är liten eftersom risken att bakterierna i slammet är acklimatiserade till nitrifikationshämmande ämnen då är mindre. Detta leder till större möjlighet att upptäcka nitrifikationshämmande avloppsvatten (Naturvårdsverket, 1995).

Biologisk behandling av lakvatten bör leda till en reduktion av nitrifikationshämningen. En kvarstående hämning efter behandlingen kan bero på att stabila organiska föreningar eller att extremt höga kloridhalter stör nitrifikationen (Öman m.fl., 2000a).

### ***Alkalinitet***

Alkaliniteten i vatten bestäms som mängden vätekarbonat i provet ( $\text{mg HCO}_3^-/\text{l}$ ). Det är ett mått på buffertkapaciteten i vattnet. Vid hög vätekarbonathalt har provet en hög buffertkapacitet vilket ger ett stabilt pH-värde (Öman m.fl., 2000b).

Livsmedelsverket anger som riktvärde att alkaliniteten i grundvatten inte bör understiga 60 mg/l. Om vattnet innehåller mer än 180 mg/l klassas alkaliniteten som mycket hög (Naturvårdsverket, w. 2002)

### ***Studerade oxidationsmedel***

Kemisk behandling av lakvatten kan ske med olika metoder. En av dessa är oxidering med olika typer av oxidationsmedel. I denna studie undersöktes fem olika oxidationsmedel. Dessa var kaliumpermanganat, väteperoxid, kaliumperoxodisulfat, Oxypro samt Fentons reagens. Dessa medel är lätta att hantera i praktisk drift och behandlingskostnaden är relativt låg vid användning av en rimlig dos. Ett undantag är dock Fentons reagens som kräver ett lågt pH-värde (pH 3-5), vilket innebär vissa praktiska problem. Oxidation med Fentons reagens används dock utomlands för vissa typer av industriella processvatten och det var därför intressant att undersöka effekten av den.

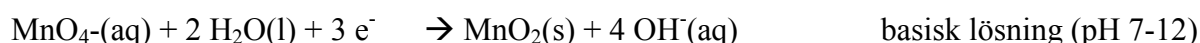
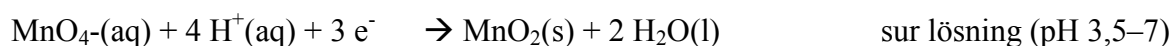
### ***Kaliumpermanganat***

Kaliumpermanganat började användas som oxidationsmedel vid dricksvattenproduktion och avloppsvattenbehandling på 1960-talet och har sedan ökat. Vid mer än 350 platser i USA år 1973 användes behandlingen för kontroll av smak och lukt samt avlägsnande av järn, mangan och vätesulfid. Andra möjliga användningsområden är avlägsnande av oönskade organiska

föreningar. Dessa kan oxideras fullständigt eller brytas ned till enklare organiska föreningar (Ficek, 1973).

Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , är klassat som ett starkt oxidationsmedel. Föreningen förekommer i kristallin form med en mörk lila färg (Ficek, 1973). Lösningen har vid koncentrationer upp till några mg/l en rosa färg, men då koncentrationen ökar förändras färgen till lila. Densiteten är  $2,73 \text{ g/cm}^3$  och lösligheten av  $\text{KMnO}_4$  i vatten varierar kraftigt med temperaturen, vid  $20^\circ\text{C}$  är lösligheten ca 6 viktprocent (Walton m.fl., 1992).

Oxidation med  $\text{KMnO}_4$  sker med hjälp av elektronutbyte. Reaktionsförloppet är starkt beroende av pH som avgör reaktionens hastighet. Det påverkar också om elektronutbytet kommer att involvera en, tre eller fem elektroner. Vid pH mellan 3,5 och 12 sker utbyte med tre elektroner och permanganat reduceras till mangandioxid enligt följande formler:

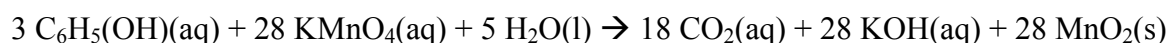


Vid oxidation i starkt basisk lösning sker utbyte av en elektron och bildande av  $\text{MnO}_4^-$  och i starkt sur lösning bildas tvåvärd manganjon efter utbyte av fem elektroner.

Oxidation av organiska föreningar med  $\text{KMnO}_4$  sker snabbare i basisk miljö än i sur, trots att redoxpotentialen av permanganationen minskar vid ökat pH-värde. Detta beror på att höga pH-värden gynnar formationen av anjoner, vilka oxideras lättare än neutrala molekyler och kationer. Oxidationen påverkas utöver pH-värdet även av temperaturen, reaktionstiden och koncentrationen av  $\text{KMnO}_4$ . Vid lämplig koncentration är oxidationen möjlig inom reaktionstiden några timmar och vid rumstemperatur. Viktigt för processen är att omrörning av vattnet sker (Walton m.fl., 1992).

Vid oxidation av fenoler bör pH värdet vara mellan 7 och 10 (Walton m.fl., 1992).

Nedbrytningen av föreningen sker genom att den aromatiska ringen bryts och en alifatisk kedja bildas. Denna kedja bryts sedan ner till koldioxid, vatten, kaliumhydroxid samt mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) enligt följande formel:



Det innebär att till 1 mg fenol krävs 15,7 mg  $\text{KMnO}_4$  per liter vatten för att brytas ned fullständigt. I praktiken används dock ofta 6–7 mg  $\text{KMnO}_4/\text{l}$ , då denna dos är tillräcklig för att bryta ner fenol i kortare kolledjor som sedan lätt bryts ner biologiskt (Walton m.fl., 1992; Vella m.fl., 1990). I vatten som även innehåller andra reducerande föreningar krävs mer  $\text{KMnO}_4$  för oxidationen (Vella m.fl., 1990). Fenoler som har halogen- eller nitritgrupper bundna till bensenringen är svårare att oxidera. Monoklorfenoler bryts ned långsamt av  $\text{KMnO}_4$  och då fler kloratomer är bundna till bensenringen går reaktionen mycket långsamt. Därför påverkas inte pentaklorfenol av oxidationen (Walton m.fl., 1992).

Enligt Walton m.fl. (1992) har  $\text{KMnO}_4$  visat sig vara effektiv vid nedbrytning av koldubbelbindningar vid pH-värden från pH 4 till 8 och vid ungefär rumstemperatur. Även en reduktion av COD, TOC och BOD (biokemisk syreförbrukning) har uppmätts. Alkoholer bryts ned vid oxidation med  $\text{KMnO}_4$  med undantag av tertiära alkoholer, då dessa inte har någon ensam vätejon som oxidationsmedlet kan reagera med. Ytterligare föreningar som bryts ner är organiska svavelföreningar.

Kaliumpermanganat bör tillsättas så nära inflödet i behandlingsprocessen som möjligt. Anledningen till det är att risken av oförbrukad kaliumpermanganat vid utflödet minskar. Detta är synligt i form av rosafärgat vatten. Permanganat får därmed tillräcklig tid att reduceras till mangandioxid som kan filtreras bort eller sedimenteras (Singer m.fl., 1999).

Vid oxidation av permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) i måttligt sura och måttligt basiska förhållanden bildas mangandioxid  $\text{MnO}_2$ . Denna förening fungerar som katalysator i flera oxidationsprocesser, bland annat vid oxidation av organiska föreningar. Mangandioxid innehåller varierande mängd kemiskt bundet vatten som ger föreningen adsorberande egenskaper. Till föreningen kan både katjoner, anjoner samt oladdade molekyler adsorberas. Mangandioxid är troligen en orsak till reduktion av COD, BOD och TOC vid oxidation med  $\text{KMnO}_4$ . Föreningen är olöslig och ljus brun till svart och kallas även för brunsten (Walton m.fl., 1992).

Oxidation av löst mangan i vatten i form av  $\text{Mn}^{2+}$  till  $\text{MnO}_2$  med  $\text{KMnO}_4$  sker enligt Carlson m.fl. (1999) långsammare då vattnet innehåller höga koncentrationer av naturligt organsikt material (NOM). De menar också att oxidationen av mängden manganjoner minskar då vattnet även innehåller löst organiskt material (DOC). Enligt Gregory m.fl. (2003) finns det ett samband mellan oxidationshastigheten av  $\text{Mn}^{2+}$  och dess koncentration i vattenprovet innan oxidationen påbörjats. En startkoncentration som är  $1000 \mu\text{g Mn}^{2+}/\text{l}$  ger en högre oxidationshastighet än startkoncentrationen  $60 \mu\text{g Mn}^{2+}/\text{l}$ .

Oxidation med kaliumpermanganat är enkel att hantera i praktisk drift och investerings- samt behandlingskostnaderna är relativt låga om den tillsatta dosen kan hållas inom rimliga nivåer.

### **Väteperoxid**

Användningen av väteperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) för oxidation av föroreningar började på 1970-talet för behandling av kommunalt avloppsvatten. Kemikalien användes även senare under 1980-talet då behovet av behandling av industriellt avloppsvatten ökade. Under 1990-talet har väteperoxid börjat användas för behandling av luftföroreningar. Idag används väteperoxid vid ett antal behandlingsanläggningar för lakvatten i USA (US Peroxide, w1. 2003), men troligen inte i Sverige (Holmström, pers.).

Väteperoxid är ett instabilt och ett starkt oxidationsmedel (Haubry m.fl., 1991a). Föreningen förekommer i flytande form och den är färglös med en lätt frän lukt. Densiteten är  $1,13 \text{ g/cm}^3$  vid  $20^\circ\text{C}$  och koncentrationen 35 % (MERCK, w1. 2003).

Väteperoxid är ett miljövänligt oxidationsmedel då inga problem med gasutsläpp eller restprodukter förekommer. Reaktion med väteperoxid i vatten ger endast vatten som slutprodukt. Behandling med väteperoxid kan ske vid problem med lätttoxiderade föroreningar såsom järn och sulfider, men  $\text{H}_2\text{O}_2$  fungerar även för behandling av svåroxiderade föroreningar såsom lösningsmedel, bensin och bekämpningsmedel. Genom att anpassa temperatur, dos, reaktionstid och i vissa fall även katalysatortillsats kan många föroreningar oxideras.

Oxidation med väteperoxid har i tidigare studier gett reduktion av vätesulfid, aminer och aldehyder. Oxidationsmedlet har även förmågan att oxidera både organiska och oorganiska föreningar som bidrar till COD. Väteperoxid utan katalysator saknar förmågan att oxidera mer svårnedbrytbart organiskt material, såsom fenoler och BTEX-föreningar. Den har dock förmåga att bryta ned organiska föreningar i form av kolväten och organiska fosfor- och väteföreningar. Även metaller såsom mangan och järn kan oxideras.

Väteperoxid kan användas i kombination med andra oxidationsmedel eller tillsammans med en katalysator i form av t.ex. järn, koppar och mangan. Tillsammans med järnjoner i sur miljö kallas metoden för Fentons reagens (US Peroxide, w1. 2003).

### ***Fentons reagens***

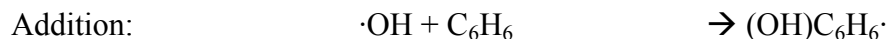
Vid oxidation med Fentons reagens används väteperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , samt en katalysator i form av järnjoner ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Metoden är starkt pH beroende och oxidationseffekten är störst då pH-värdet är 3-5. Reaktionen mellan väteperoxid och järnjoner bildar mycket reaktiva OH-radikaler ( $\cdot\text{OH}$ ).

Upptäckten av detta system skedde 1894 av H.J.H. Fenton, men metoden började inte användas förrän på 1930-talet. Idag används Fentons reagens för behandling av industriellt avloppsvatten på många platser (US Peroxide, w2. 2003) och även vid behandling av lakvatten. Metoden används ännu inte i Sverige mer än vid försöksanläggningar (Holmström, pers.).

Fentons reagens är mer effektivt för oxidation av mer svårnedbrytbara organiska föreningar än enbart väteperoxid. De reaktiva OH-radikalerna bildas enligt nedanstående formel vid användning av  $\text{Fe}^{2+}$ . Vid användning av  $\text{Fe}^{3+}$  bildas istället  $\cdot\text{OOH}$ .



När pH-värdet är för högt fälls järn ut som  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  och katalyserar väteperoxid att bilda syre. Metoden har störst effekt då vattnet innehåller mer än 500 mg COD/l. Den kemiska reaktionen av OH-radikaler i vatten sker i form av fyra olika reaktioner. Vid behandling av industriellt avloppsvatten dominerar två reaktionsformer. En av dessa är addition, i vilken OH-radikalen adderas till en omättad organisk förening, t. ex. alifat eller aromat.



I den andra sker vätejonabstraktion där OH-radikalen bildar vatten med en fri vätejon från exempelvis en alifat.



Viktförhållandet mellan järn och väteperoxid bör vara 1:5 – 1:25. Då tillsatsen av väteperoxid är mindre än 10-25 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /l rekommenderas användning av  $\text{Fe}^{2+}$ . Tillsatsen av järn kan ske i form av järnklorid ( $\text{FeCl}_2$ ) eller järnsulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) (US Peroxide, w2. 2003).

Oxidation av lakvatten i Kalmar med Fentons reagens visade att halten BOD i lakvattnet ökade medan halten TOC var oförändrad. Eftersom BOD består av mer lättnedbrytbara föreningar tyder det på att en del kolföreningar delvis bröts ned vid oxidationen, dock inte så mycket att skillnader i TOC kunde uppmätas. Oxidationen påverkade även fenoler och opolära föreningar som minskade kraftigt (Mårtensson m.fl., 2001). I ett annat oxidationsförsök mättes halten av klorerade aromater och resultaten visade att klorfenoler och klorerade bensoater bröts ner fullständigt (Koyama m.fl., 1994)

### ***Kaliumperoxodisulfat***

Kaliumperoxodisulfat,  $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , är en lukt- och färglös förening som förekommer i fast form. Dess löslighet i vatten är 52 g/l och densiteten är  $2,48 \text{ g/cm}^3$  vid temperaturen  $20^\circ\text{C}$  (MERCK, w2. 2002). Föreningen är instabil och ett starkt oxidationsmedel, som successivt faller sönder och avger syre. Sönderfallet sker snabbare vid högre temperaturer (MSDS, w. 2003).

Inga väldokumenterade studier med kaliumperoxodisulfat i syfte att oxidera oönskade organiska molekyler har hittats.



### ***Oxypro***

Oxypro är ett oxidationsmedel som förekommer i fast form och är vit samt luktfri. Föreningen är löslig i vatten och adsorberas mycket lätt till jord och sediment. Vid nedbrytningen av föreningen bildas natriumkarbonat och väteperoxid, och vidare koldioxid, bikarbonat, karbonat, syre samt vatten (Bio-Produktions Ltd., 2002).

Ett oxidationsförsök har utförts med Oxypro för att undersöka dess kapacitet att generera syre under anaerobiska förhållanden. Detta genomfördes genom att tillsätta en känd mängd BOD till ett vattenprov. Därefter tillsattes en lösning med koncentrationen 10 mg Oxypro/ml. Resultaten visade att syrehalten i provet är högre efter oxidationen jämfört med före och samtidigt att koncentrationen av BOD minskade från 17 mg/l till mindre än 0,01 mg/l (EIAG, 2000).

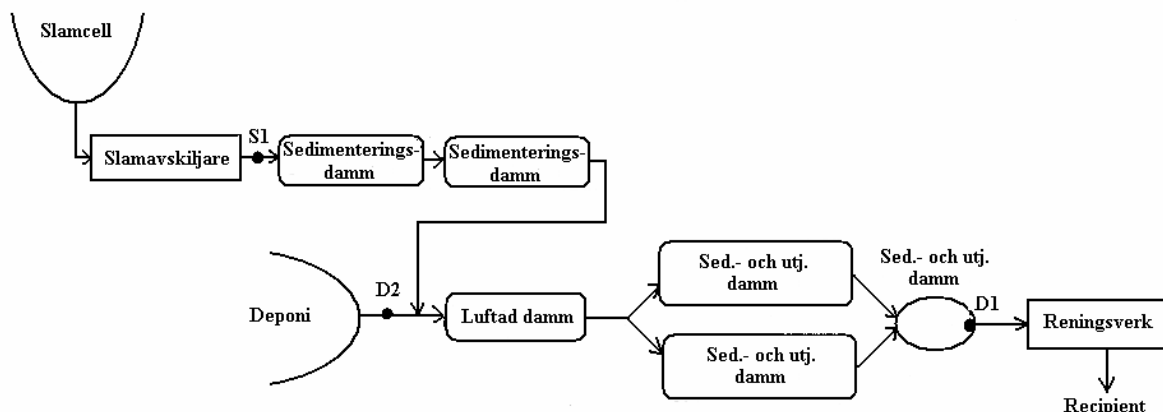
### **Hovgårdens avfallsanläggning**

Lakvatten som använts i oxidationsförsöken hämtades från Hovgårdens avfallsanläggning, belägen 12 km nordost om Uppsala. Verksamheten har bedrivits sedan 1971 och ytan är ungefär 34 ha. På anläggningen deponeras till största delen avfall från energiutvinning (67 %) i form av slag och aska från förbränning av avfall, flis, torv och kol. En annan stor del är bygg- och rivningsavfall (17 %). Övriga avfallsslag är hushållsavfall, avfall från behandling av kommunalt avloppsvatten, industriavfall samt olika typer av specialavfall.

Vid Hovgårdens avfallsanläggning produceras två typer av vatten, lakvatten från deponin och slamvatten från lagringsceller för avloppsslam. Slamvattnet utgör dock endast ca 1 % av det totala vattenflödet (Uppsala kommun, 2003). Det årliga lakvattenflödet är ungefär 100 000-150 000 m<sup>3</sup>/år (1994-1998). År 2002 var flödet 146 082 m<sup>3</sup> vilket är en ökning med drygt 20 000 m<sup>3</sup> från föregående år (Uppsala kommun, 2003).

### ***Nuvarande lakvattenhantering***

Uppsamlingen av lakvatten sker med dräneringsledningar i deponins botten. Dessutom samlas vatten upp från kondensatcellen i vilken flygaska och kondensatslam från avfallsförbränning lagras, samt från hårdgjorda ytor genom ledningar och ytvattendiken, varefter det leds till behandling. Till behandlingen leds även slamvatten från celler för mellanlagring av avloppsslam (torrsubstanshalt ca 30 %). Detta vatten passerar en slamavskiljare samt två sedimenteringsdammar, innan det med självfall rinner till lakvattenbehandlingen (figur 3).



Figur 3. Hovgårdens reningsanläggning för lakvatten och slamvatten med provpunkterna S1, D2 samt D1. Uppehållstiden i reningsanläggningen är ca en månad. (Sed.- och utj. damm = Sedimenterings- och utjämningsdamm)

Lakvattenbehandlingen på avfallsanläggningen består i dagsläget av en luftad damm, två sedimenteringsdammar som även fungerar som utjämningsmagasin och ytterligare en fjärde damm som tidigare varit luftad men som idag endast är en sedimenterings- och utjämningsdamm. Därefter leds vattnet till reningsverket (figur 3). I reningsverket tillsätts NaOH för pH-justering samt järnklorid (PIX-111) för kemisk flockning. Flockarna separeras i de efterföljande lamellerna och det bildade slammet skickas i dagsläget åter till deponin. Efter reningen leds lakvattnet till Hovgårdsbäcken och vidare till Lissån, Tomtaån, Funbosjön och till Mälärviken Ekoln.

Med nuvarande system sker partiell oxidation i den luftade dammen av organiskt material, järn och ammonium. I sedimenteringsdammarna sedimenterar partiklar och suspenderat material. Detta leder till en minskning av ämnen bundna till sådant material, t.ex. metaller. I reningsverket sker kemisk flockning vilka avskiljs med galler. Det ger en reduktion av fosfatfosfor (ca 60 %) och i viss mån även zink (ca 12 %) (Uppsala kommun, 2003)

### Lakvattnets sammansättning

I en undersökning utförd av IVL, Svenska miljöinstitutet AB, under 1990-talet mättes ett stort antal parametrar i obehandlat lakvattnet från Hovgården. Dessutom undersöktes ytterligare tio obehandlade lakvatten och ett behandlat lakvatten från olika avfallsanläggningar i Sverige. (Öman m.fl., 2000a). En sammanställning från IVL för koncentrationen av föreningar som har undersökts i denna studie ges i tabell 1.

Tabell 1. Innehåll av vissa organiska föreningar och metaller i obehandlat lakvatten från Hovgården. Lakvattnet hämtades från inloppet till uppsamlingsdammen före luftningsdammen. Även median- och medelvärde för ett antal deponier i Sverige ges (Öman m.fl., 2000; Öman m.fl., 2000b)

Parameter	Enhet	Detektions- gräns	Lakvatten (Hovgården)	Median	Medel	Antal deponier
EGOM	mg/l	0,05		1,6	2,2	11
EOX	mg/l	0,001		0,005	0,009	11
<u>Klorfenoler</u>						
2,6-diklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,05	18
2,4-+2,5-diklorfenol	µg/l	0,01	0,13	0,14	0,20	18
2,3-diklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,00	18
3,4-diklorfenol	µg/l	0,01	0,05	0,00	0,28	18
3,5-diklorfenol	µg/l	0,01	0,06	0,04	1,3	18
2,4,6-triklorfenol	µg/l	0,01	0,05	0,00	0,02	18
2,3,6-triklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,00	18
2,3,5-triklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,01	18
2,4,5-triklorfenol	µg/l	0,01	0,07	0,01	0,14	18
2,3,4-triklorfenol	µg/l	0,01	-			18
3,4,5-triklorfenol	µg/l	0,01	0,04	0,00	0,08	18
2,3,4,5-tetraklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,00	18
2,3,4,6-tetraklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,00	18
2,3,5,6-tetraklorfenol	µg/l	0,01	-	0,00	0,00	15
pentaklorfenol	µg/l	0,01	0,02	0,00	0,07	18
summa klorfenoler	µg/l		0,42	0,24	2,9	17
<u>Fenoxisyror</u>						
2,4-D	µg/l	0,05	-	0,0	0,0	14
MCPA	µg/l	0,05	-	0,0	0,40	18
Mekoprop (MCP)	µg/l	0,05	14	1,1	8,6	18
2,4,5-T	µg/l	0,05	-	0,0	0,2	15
2,4-DP	µg/l	0,05	0,50	0,4	1,4	16
2,4,5-TP	µg/l	0,05	-			14
MCPB	µg/l	0,05	-			14
2,4-DB	µg/l	0,05	-			14
<u>Metaller</u>						
Fe	mg/l	0,02	3,3	3,1	7,2	14
Mn	mg/l	0,0009	1,1	0,7	1,26	14

Koncentrationen av EGOM och EOX i lakvatten från Hovgården har inte undersökts. EGOM förekommer dock i relativt höga koncentrationer i lakvatten från andra avfallsanläggningar och det var därför intressant att undersöka koncentrationen i Hovgårdens lakvatten. Enligt Öman m.fl. (2000a) är koncentrationen av EOX i lakvatten signifikant högre än i utsläppen från avloppsreningsverk. Koncentrationen av EOX har inte mätts i lakvatten från Hovgården och det var därför intressant att undersöka den parametern. Vissa klorfenoler och fenoxisyror förekommer i detekterbara halter i Hovgårdens lakvatten. Av fenoxisyrorna är det främst mekoprop som är intressant, då denna förening förekommer i höga halter på flera andra avfallsanläggningar (medelvärde 8,6 µg/l) som studerats (Öman m.fl., 2000a). Halterna av järn och mangan har undersökts i denna studie p.g.a. att de fungerar som ett mått på effekten hos oxidationsmedlen som använts.

I tabell 2 visas koncentrationen av  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{Cl}^-$  samt  $\text{HCO}_3^-$  (alkalinitet) i lakvatten och slamvatten från olika punkter i nuvarande reningsanläggning. Halten kloridjoner i lakvattnet är mycket hög. Resultat från dioxinmätningar som utfördes i oktober 2000 ges i tabell 3 samt i bilaga 1.

*Tabell 2. Innehållet av  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{Cl}^-$  och  $\text{HCO}_3^-$  (alkalinitet) vid ett antal punkter i Hovgårdens reningsanläggning (figur 3) under 2002 i mg/l (Uppsala kommun, 2003)*

Parameter	Hovgården			Hovgården
	In	D1	S1	Ut
$\text{COD}_{\text{Cr}}$	570	313	686	389
$\text{Cl}^-$	3933	2272	52	2270
$\text{HCO}_3^-$	—*	—*	—*	880

\*) mätvärden saknas

*Tabell 3. Resultat av dioxinmätningar i lakvatten från inflödet till, respektive utflödet från, reningsanläggningen för lakvattnet på Hovgårdens avfallsanläggning. Värdena är från år 2000 (bilaga 1) och anges i ng/l. Resultaten anger värden mindre än respektive detektionsgräns*

Parameter	Hovgården	Hovgården
	In (D2)	Ut
summa CDD	<0,157	<0,126
summa CDF	<0,077	<0,030

## MATERIAL OCH METODER

### Provtagning av lakvatten

I oxidationsförsöken har lakvatten från två punkter i nuvarande reningsanläggning samt slamvatten samlats in. Obehandlat lakvatten har hämtats från ett överfall ner i den luftade dammen, punkt D2 (figur 3). Dessutom har lakvatten från utloppet av den sista dammen, punkt D1 (figur 3), samlats in (dessutom gjordes ett oxidationsförsök på lakvatten från inloppet till reningsverket). Lakvatten från punkt D1 innehåller även slamvatten, men eftersom det utgör endast 1 % av den totala vattenmängden, kommer även detta vatten att benämnas lakvatten. Slamvattnet har hämtats från punkt S1 (figur 3). Detta vatten har passerat en slamavskiljare innan det når provtagningspunkten.

Insamlingen har skett i tiolitersdunkar. Vid överfallet (D2) fylldes en plastkanna med lakvatten som sedan hölls över i dunkarna. Den sista dammen (D1) var vid flertalet tillfällen isbelagd, vilket innebar att vattnet hämtades med hjälp av en isbör och ett plastkärl som tejpsats fast i nedre delen av en pinne. Då dammen ej var belagd med is kunde en hink med ett fastknutet snöre i handtaget användas. Slamvattnet (S1) hämtades i en brunn med hjälp av en hink med ett fastbundet snöre. De kärl som använts vid hämtningen var ursköljda med kranvatten.

Temperaturen i vattnet undersöktes innan det transporterades till Uppsala kommuns Vattenlaboratorium, där oxidationsförsöken genomfördes. Inför varje oxidationsförsök hämtades nytt vatten.

## Beredning av brukslösningar

Vid beredningen av kaliumpermanganatlösningen,  $\text{KMnO}_4$ , för behandling användes 5,00 gram kaliumpermanganat (Merck, Darmstadt Germany) kristaller, som spädades med avjoniserat vatten till 500 ml i en mätkolv. Lösningen blandades med magnetomrörare till alla kristaller gått i lösning. Erhållen koncentrationen var 1 % (10 mg/ml).

Inför varje oxidationsförsök bereddes en ny brukslösning som innehöll 1 mg/ml (0,1 %) (se även tabell 4). Stamlösningen med koncentrationen 1 % spädades med avjoniserat vatten i mätkolv till tiotubbel volym.

*Tabell 4. Koncentrationer för lösningar som använts i oxidationsförsöken.*

lösning	konc. (mg/ml)	konc. (mM)
$\text{KMnO}_4$	1	6,3
$\text{H}_2\text{O}_2$	3	88,1
$\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$	1	3,7
Oxypro	1	—*
$\text{FeSO}_4$	1	6,6
NaOH	400	10 000
$\text{H}_2\text{SO}_4$	393	4000

\*) uppgifter om sammansättningen saknas

För kaliumperoxodisulfat,  $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , (WWR International AB, Stockholm), Oxypro (Bio-Produktions Ltd, Hawkhurst Kent UK) samt järnsulfat,  $\text{FeSO}_4$ , (Merck, Darmstadt Germany) bereddes stamlösningar till koncentrationen 1 %. Åtgången av dessa lösningar var liten, därför bereddes endast 200 ml. Brukslösningen tillverkades genom att önskad volym stamlösning spädades till 0,1 % med avjoniserat vatten (tabell 4).

Till väteperoxidlösningen användes en stamlösning med 30 % väteperoxid (WWR International AB, Stockholm). Brukslösningen bereddes genom 100 gånger spädning med avjoniserat vatten i mätkolv. Koncentrationen som erhöles var då 3 mg/ml (0,3 %) (tabell 4).

För att justera pH-värdet i vattnet användes natriumhydroxid, NaOH, (Merck, Darmstadt Tyskland) 10 molar, samt svavelsyra,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (Merck, Darmstadt Tyskland) 4 molar. En sammanställning av brukslösningarna och dess koncentrationer ges i tabell 4.

## Försöksuppläggning

I studien har effekten av olika oxidationsmedel på lakvatten och slamvatten från Hovgårdens avfallsanläggning undersökts. De oxidationsmedel som studerats är kaliumpermanganat, väteperoxid, kaliumperoxodisulfat, Oxypro samt Fentons reagens. Undersökningen har gjorts med hjälp av analyser av järn och mangan samt analys av UV-absorptionen vid våglängderna 253,7 nm samt 260,0 nm. UV-absorptionen användes som mått på halten aromater i vattnet. Under oxidationen och sedimenteringen har även färgen på vattenproverna undersökts.

Med kaliumpermanganat som oxidationsmedel utfördes två försök. Det första försöket bestod av två delförsök där oxidationseffekten bestämdes i obehandlat lakvatten (D2) respektive i slamvatten (S1) vid det befintliga pH-värdet. Efter försöket mättes koncentrationerna av järn och mangan i proverna. I det andra försöket bestämdes oxidationseffekten i lakvatten (D1) vid pH 7, 8 och 9 varefter UV-absorptionen mättes. De två försök som utfördes med

kaliumpermanganat utfördes även med väteperoxid i ytterligare två försök. Med kaliumperoxodisulfat som oxidationsmedel utfördes ett försök med lakvatten (D1) vid pH 7, 8 och 9. Efter försöket mättes UV-absorptionen i proverna. Oxidationseffekten av Oxypro undersöktes endast vid befintligt pH med efterföljande analys av UV-absorptionen. Ett försök utfördes med Fentons reagens med obehandlat lakvatten (D2) vid pH 4 varefter koncentrationerna av järn och mangan samt UV-absorptionen mättes. Analyser som utförts vid respektive försök visas i tabell 5. De olika försöken redovisas mer ingående nedan.

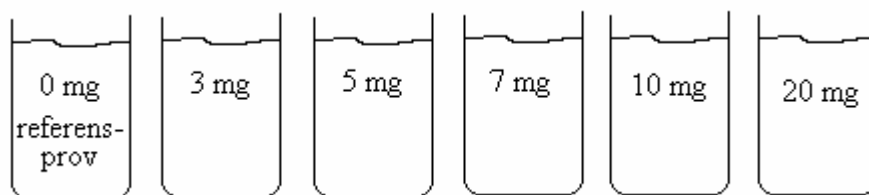
*Tabell 5. Analyserade parametrar för de studerade oxidationsmedlen*

Behandlingsmetod	Lakvatten			Slamvatten	
	UV	Fe	Mn	Fe	Mn
KMnO <sub>4</sub>	X	X	X	X	X
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X	X	X	X	X
K <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	X				
Oxypro	X				
Fentons reagens	X	X	X		

För de oxidationsmedel som konstaterades ge effekt har nya så kallade riktade försök utförts med efterföljande analyser av specifika organiska föreningar. Oxidationseffekten bestämdes genom att studera resultaten av UV-absorptionen samt koncentrationerna av järn och mangan före och efter försöken.

### ***Kaliumpermanganat***

Det första oxidationsförsöket med kaliumpermanganat, KMnO<sub>4</sub> (1 mg/ml, 63,3 mM) utfördes för att undersöka oxidationseffekten av medlet. Försöket gjordes på obehandlat lakvatten (D2) samt på slamvatten (S1), eftersom innehållet i dessa skiljer sig, vilket kan påverka resultatet. Lakvatten och slamvatten undersöktes parallellt och i försöket användes tolv enlitersbägare, sex bägare för respektive vatten. En av de sex bägarna var ett referensprov som hanterades på samma sätt som övriga prov. Enlitersbägarna fylldes med hjälp av ett mätglas med måttet en liter. Behandlingen bestod av att tillsätta KMnO<sub>4</sub> till ökad behandlingskoncentration med hjälp av pipett till fem bägare enligt figur 4 (se även tabell 6). Vattnet inkuberades i 60 minuter med kraftig omrörning med glasstav ungefär var femte minut i ca 5 sekunder. Glasstaven sköljdes av med avjoniserat vatten mellan omrörningen i de olika bägarna. Efter att vattnet inkuberats i 60 minuter mättes pH-värdet i bägarna. Därefter fick proverna sedimentera i 30 minuter innan prover togs för analys av järn och mangan. Till dessa analyser fylldes ett provrör för varje prov med ca 14,5 ml vatten. Dessa konserverades med 0,15 ml HNO<sub>3</sub>. Innan provrören fylldes filtrerades vattnet genom veckfilter (Schleicher & Schnell, Dassel Tyskland) som tvättats med 100 ml avjoniserat vatten. Järn och mangan analyserades av Vattenlaboratoriet, Uppsala kommun.



Figur 4. Enlitersbägare med tillsatt mängd  $\text{KMnO}_4$  (mg) till lakvattnet respektive slamvattnet.

Tabell 6. Tillsatt mängd  $\text{KMnO}_4$  och  $\text{H}_2\text{O}_2$  i mg per liter lakvatten och slamvatten samt i mM

Prov	$\text{KMnO}_4$ (mg/l)	$\text{KMnO}_4$ (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/l)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)
1	0	0	0	0
2	3	19	3	88
3	5	32	6	176
4	7	44	12	353
5	10	63	30	882
6	20	127	60	1764

Ytterligare ett försök genomfördes med  $\text{KMnO}_4$  med efterföljande analys av UV-absorptionen vid tre olika pH-värden, 7, 8 och 9. Lakvattnet hämtades från punkt D1. För att justera pH-värdet fylldes tre hinkar (ursköljda först med kranvatten och sedan med avjoniserat vatten) med lakvatten varefter pH-värdet bestämdes. Därefter tillsattes  $\text{NaOH}$  respektive  $\text{H}_2\text{SO}_4$  droppvis tills önskat pH-värde uppnåddes. Innan försöket påbörjades delades lakvattnet upp med enlitersmätglas till fem bägare för vardera av de tre pH-värdena. Därefter tillsattes  $\text{KMnO}_4$  till ökad behandlingskoncentration enligt tabell 7. Lika mängd oxidant tillsattes till de tre pH-värdena. Bägarna inkuberades i 60 minuter med kraftig omrörning med glasstav ungefär var femte minut under ca 5 sekunder. Lakvattenproverna sedimenterade därefter i 30 minuter.

Proverna filtrerades genom glasmikrofiberfilter (porstorlek:  $1,6 \mu\text{m}$ ) (Whatman, Maidstone England) som tvättats med 100 ml avjoniserat vatten innan UV-absorptionen mättes. Av filtratet hölls 20 ml i en bägare tillsammans med 80 ml avjoniserat vatten. Bägaren omskakades i några sekunder varefter UV-analysen genomfördes direkt.

Tabell 7. Tillsatt mängd oxidationsmedel i mg per liter lakvatten samt i mM (punkt D1). Lika mängd tillsattes till respektive pH-värde 7,8 och 9

Prov	$\text{KMnO}_4$		$\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$		Oxypro
	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	(mg/l)
1	0	0	0	0	0	0	0
2	5	32	6	176	5	18	5
3	10	63	12	353	10	37	10
4	20	127	30	882	20	74	20
5	40	253	60	1764	40	148	40

### Väteperoxid

Oxidationsförsöken med väteperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 mg/ml, 88 mM) har utförts på samma sätt som med kaliumpermanganat. I det första oxidationsförsöket undersöktes lakvatten (D2) och

slamvatten (S1). Vattnet delades upp i sex enlitersbägare på samma sätt som tidigare och  $\text{H}_2\text{O}_2$  tillsattes till bägarna enligt tabell 6. Före sedimenteringen mättes pH-värdet i bägarna. Då oxidationen genomförts mättes halten av järn och mangan av Vattenlaboratoriet.

Det andra oxidationsförsöket utfördes vid pH 7, 8 och 9 och pH-värdet i hinkarna justerades enligt tidigare med NaOH respektive  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Femton bägare fylldes med lakvatten varefter  $\text{H}_2\text{O}_2$  enligt tabell 7 tillsattes till respektive pH-värde. Efter omrörningen mättes pH-värdet varefter sedimenteringen påbörjades. Därefter togs lakvatten ur bägarna för filtrering genom glasmikrofiberfilter och analys av UV-absorptionen enligt tidigare.

### ***Kaliumperoxodisulfat***

Effekten av kaliumperoxodisulfat,  $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$  (1 mg/ml, 3,7 mM) undersöktes vid pH-värdena 7, 8 och 9. Analys av järn och mangan utfördes ej för detta oxidationsmedel. Tidigare försök med  $\text{H}_2\text{O}_2$  visade att pH-värdet sjönk med tiden efter tillsats av NaOH till vattnet. Proverna med pH-värde 9 var efter omrörningen ca 8,2. I detta försök fick därför hinken med pH-värde 9 inkubera i 90 minuter varefter pH återigen justerades till pH 9 med mer NaOH. Mängden  $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$  som tillsattes vid de olika pH-värdena kan ses i tabell 7. I övrigt genomfördes oxidationen enligt tidigare med efterföljande analys av UV-absorptionen.

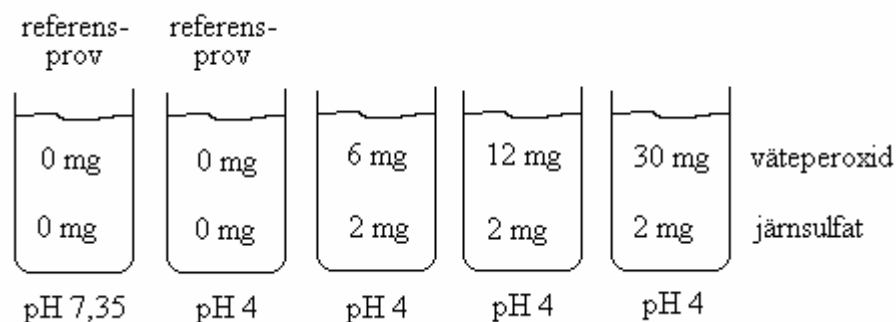
### ***Oxypro***

Efter oxidationen med Oxypro (1 mg/ml) utfördes endast analys av UV-absorptionen. Denna oxidation utfördes vid befintligt pH-värde, vilket var 7,3. De mängder som tillsattes ges i tabell 7.

### ***Fentons reagens***

Effekten av Fentons reagens undersöktes på obehandlat lakvatten (punkt D2) vid pH-värde 4. I oxidationsförsöket användes en referensbägare med befintligt pH, vilket var 7,35, en referensbägare med pH 4 samt tre bägare med pH 4 där 2 mg järnsulfat,  $\text{FeSO}_4$ , tillsattes. Till bägarna med  $\text{FeSO}_4$  tillsattes även  $\text{H}_2\text{O}_2$  i doserna 6, 12 och 30 mg/l (figur 5 och tabell 8). Justeringen av pH-värdet skedde enligt tidigare, droppvis med svavelsyra för att erhålla pH-värdet 4. Därefter fylldes fem bägare med en liter lakvatten vardera. Efter tillsats av  $\text{FeSO}_4$  rördes vattnet kraftigt om i några minuter med en glasstav som sköljdes med avjoniserat vatten mellan omrörningen i de olika bägarna. Därefter tillsattes  $\text{H}_2\text{O}_2$  och omrörningen pågick sedan enligt tidigare i 60 minuter, varefter proverna sedimenterade i 30 minuter. Efter detta mättes UV-absorptionen. För denna analys togs 40 ml lakvatten från respektive bägare som filtrerades genom tvättat glasmikrofiberfilter. Denna mängd skakades i några sekunder med 160 ml avjoniserat vatten. Spädningen var därmed som tidigare. Dessutom mättes halten av järn och mangan.





Figur 5. Enlitorsbägare med tillsatt mängd  $H_2O_2$  respektive  $FeSO_4$  till lakvattnet hämtat i D2.

Tabell 8. Tillsatt mängd  $FeSO_4$  samt  $H_2O_2$  i mg/l samt mM vid oxidation med Fentons reagens samt provernas pH-värden

Prov	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		FeSO <sub>4</sub>		pH före
	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	
1	0	0	0	0	befintl.
2	0	0	0	0	4
3	6	176	2	13,2	4
4	12	353	2	13,2	4
5	30	882	2	13,2	4

### Riktade oxidationsförsök med kaliumpermanganat

Resultat från ovanstående oxidationer ledde till att riktade oxidationsförsök utfördes med  $KMnO_4$ . Inledningsvis utfördes oxidation med obehandlat lakvatten (D2) med efterföljande analys av UV-absorptionen vid våglängderna 253,7 nm och 260,0 nm. Detta oxidationsförsök genomfördes vid pH-värdena 8 och 9 och lakvattnet med pH 9 fick stå över natten för att säkerställa att pH-värdet stabiliserades. Doserna som tillsattes var som tidigare 0, 5, 10, 20 och 40 mg/l. I övrigt skedde försöket som tidigare. Analyserna av UV-absorptionen kunde inte genomföras samma dag som oxidationen utfördes, eftersom problem med mjukvaran uppstod. Analyserna för båda pH-värdena, utfördes därför dagen efter.

Därefter genomfördes tre försök (Org 1, Org 2:1, Org 2:2) med efterföljande analys av vissa organiska föreningar (tabell 9). Det första oxidationsförsöket genomfördes med obehandlat lakvatten från punkt D2 (Org 2:1). Det andra genomfördes med delvis behandlat lakvatten från punkt D1 (Org 1) och därefter ett tredje kompletterande oxidationsförsök med obehandlat lakvatten (Org 2:2). I alla tre försöken tillsattes 20 mg  $KMnO_4$  per liter lakvatten. Före försöken fylldes två hinkar med 12 liter lakvatten vardera med hjälp av en bägare som rymde två liter. Den första hinken var ett referensprov med lakvatten med befintligt pH-värde och lakvattnet i den andra hinken justerades till pH 9 med NaOH. Till hinken med pH 9 tillsattes 240 mg  $KMnO_4$  (20 mg  $KMnO_4$ /l). Omrörningen pågick i 120 minuter med hjälp av en bormaskin ansluten till en betongomrörare med omrörning 1 min var fjärde minut. Efter detta fick vattnet sedimentera i 60 minuter varefter prover togs för analys.

*Tabell 9. Riktade oxidationsförsök med 20 mg KMnO<sub>4</sub> per liter lakvatten*

Försök	Lakvatten	Analyser
Org 1	D1	Fe, Mn, UV-absorption, EGOM, EOX Klorfenoler, Fenoxisyror, TOC, COD <sub>Cr</sub>
Org 2:1	D2	Fe, Mn, UV-absorption, EGOM, EOX Klorfenoler, Fenoxisyror, TOC, COD <sub>Cr</sub>
Org 2:2	D2	Fe, Mn, UV-absorption, EGOM, Fenoxisyror, TOC, COD <sub>Cr</sub>

Innan analyserna av UV-absorptionen samt järn och mangan, filtrerades vattnet med glasmikrofiberfilter som tvättats med 100 ml avjoniserat vatten. Mängden som samlades in för UV-analysen var 40 ml som skakades några sekunder med 160 ml avjoniserat vatten. För järn- och mangananalyserna samlades 14,5 ml lakvatten per prov in. För analyserna av EGOM, EOX, klorfenoler, fenoxisyror, TOC samt COD<sub>Cr</sub> filtrerades inte vattnet. Lakvatten för analys av dessa föreningar skickades iväg till olika laboratorium, med undantag av COD<sub>Cr</sub> som lämnades till Vattenlaboratoriet. Det andra oxidationsförsöket utfördes på samma sätt som ovan men med delvis behandlat lakvatten från punkt D1 (Org 1). Lakvattnet togs i detta fall i inflödet till reningsverket.

I det tredje oxidationsförsöket (Org 2:2) gjordes kompletterande analyser av EGOM samt fenoxisyror. Dessutom genomfördes analyser av TOC, COD<sub>Cr</sub>, UV-absorptionen samt järn och mangan. Före detta försök fylldes hinkarna med sex liter lakvatten vilket innebar att 120 ml KMnO<sub>4</sub> tillsattes. I övrigt genomfördes försöket enligt tidigare.

### **Nitrifikationshämning**

Prover för analys av nitrifikationshämning i lakvatten från Hovgården lämnades vid ett antal tillfällen. Dessa var den 30 januari då lakvatten från D1, D2 samt slamvatten (S1) lämnades in. Dessutom lämnades lakvatten från D2 in den 19, 24 och 27 mars. Den 31 mars lämnades fyra prover in av lakvatten från D2 som justerats till pH-värde 8 och 9 och därefter filtrerats genom mikrofiberfilter. Av dessa var två referensprover (ett för respektive pH-värde) samt två behandlade med 20 mg KMnO<sub>4</sub> per liter lakvatten. Till alla prover fylldes en plastflaska med 400 ml lakvatten som frystes och skickades till laboratoriet GS Ekotox.

### **Alkalinitet**

Den 19 mars lämnades lakvattenprover till Vattenlaboratoriet för analys av alkaliniteten. Lakvattnet hämtades från punkt D1, vid utflödet av den sista dammen. Det befintliga pH-värdet var 8,1 och pH-värdet justerades droppvis med H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> samt NaOH till 7, 8 respektive 9.

### **Analyser**

Vissa parametrar skickades iväg för analys till olika laboratorier medan andra parametrar mättes på Vattenlaboratoriet (Uppsala kommun) där också försöken genomfördes. En sammanställning av analyserna finns i tabell 10.

Tabell 10. Analysmetod, detektionsgräns samt laboratorium för de olika parametrarna.

Parameter	Analysmetod	Detektionsgräns	Laboratorium
Fe	SS-EN ISO 11885	0,05 mg/l	Uppsala kommun <sup>c</sup>
Mn	SS-EN ISO 11885	0,02 mg/l	Uppsala kommun <sup>c</sup>
UV-absorption	UV/VIS spektrofotometer	-	Uppsala kommun <sup>c</sup>
COD <sub>Cr</sub>	HACH (0-500)	30 mg/l	Uppsala kommun <sup>c</sup>
TOC	SS 028199-1	0,50 mg/l	MeAna – Konsult
EGOM <sup>a</sup>	GC-MS	50 µg/l	Analytica
EGOM <sup>b</sup>	GC-FID	50 µg/l	AnalyCen
EOX	NEN 6402	1 µg/l	ALcontrol AB
Klorfenoler	GC-MS	0,01 - 0,2 µg/l	ALcontrol AB
Fenoxisyror <sup>a</sup>	NEN 6408	0,050 µg/l	Analytica
Fenoxisyror <sup>b</sup>	OMK 50:8	0,02 - 0,1 µg/l	SLU
Alkalinitet	SS-EN ISO 9963-2	1 - 5 mg/l	Inst. För miljöanalys Uppsala kommun <sup>c</sup>
Nitrifikations- hämning	Screeningmetoden	-	GS Ekotox

a) analys efter de två första oxidationerna

b) kompletterande analys efter den tredje oxidationen

c) utfördes av Vattenlaboratoriet i Uppsala kommun

I analysen av UV-absorptionen mäts transmissionen i procent vid våglängderna 253,7 nm och 260,0 nm. Vid en reduktion av aromater ökar transmissionen vilket innebär att absorptionen minskar. Absorptionen beräknas genom att subtrahera transmissionen från 100 %. Genom att skriva resultatet i procent, som ett decimaltal kan enheten anges i 1/cm då kyvetten vid analysen var 10 mm bred. Detta kan omräknas till 1/m ( $\text{m}^{-1}$ ) genom att multiplicera med 100. Exempelvis erhålls en absorption på 93,9 % då transmissionen är 6,1 %. Absorptionen är då  $0,939 \text{ cm}^{-1}$ , vilket kan omräknas till  $93,9 \text{ m}^{-1}$  (Kitis m.fl., 2002). Tre analyser för varje prov gjordes och därefter beräknades ett medelvärde som presenteras som resultat.

Analysmetoden som användes vid bestämning av nitrifikationshämningen var Screeningmetoden, vilken baseras på uppmätning av nitrifikationshastigheten med små vattenmängder. Metoden har utvecklats under åren 1992-1995 för att underlätta att bedöma nitrifikationshämning på reningsverk och därmed kunna spåra källor till hämning. Genomförandet sker genom att blanda aktivt slam,  $\text{HCO}_3^-$ , ammonium och avjoniserat vatten i en bägare. Innehållet i bägaren delas sedan upp i provrör och till hälften av dessa tillsätts avjoniserat vatten (referens) och till övriga provvatten. Provrören skakas sedan i två timmar. Därefter jämförs produktionen av nitrat och nitrit i provrören med respektive utan tillsats av provvatten. Därefter beräknas skillnaden i nitrifikationshastighet mellan referensprovet och provvattnet och hämningen av ammoniumoxidationen anges i procent. Då pH-värdet i provvattnet avviker mer än 0,5 pH-enheter från 7,5 justeras pH-värdet. Metoden har en inneboende osäkerhet på mellan  $\pm 10$ -15 % (Naturvårdsverket, 1995). Vid analysen användes slam från Louddens reningsverk i Stockholm (hämtat den 25 februari respektive den 9 april). Inblandningen av lakvatten vid analysen var 80 %, vilket innebär att 80 % bestod av lakvatten och 20 % bestod av aktivt slam,  $\text{HCO}_3^-$  samt ammonium. Avjoniserat vatten tillsätts ej då inblandningen av lakvatten är så hög som 80 %.

## RESULTAT

### Kaliumpermanganat

Resultaten för järn och mangan vid oxidationen med stigande tillsats av  $\text{KMnO}_4$  till lakvatten (D2) respektive slamvatten (S1) ges i tabell 11. Tabellen visar att koncentrationerna av järn och mangan minskar i lakvattnet efter tillsats av  $\text{KMnO}_4$ . Efter oxidationen blev lakvattnet något klarare och mängden sediment ökade med ökad tillsats av  $\text{KMnO}_4$ . Slamvattnet blev även det något klarare efter ökad tillsats men inget sediment bildades efter behandling. Koncentrationen av järn minskade i försöket med slamvatten, medan koncentrationen av mangan ökade. Oxidationen genomfördes vid befintligt pH-värde vilket var 7,6 i lakvattnet och 8,0 i slamvattnet. Efter oxidationen förändrades inte pH-värdet nämnvärt.

*Tabell 11. Halten av järn och mangan i vattenfasen i lakvatten (D2) respektive slamvatten (S1). Oxidationsmedel som tillsats var  $\text{KMnO}_4$ . Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen*

Tillsats		Lakvatten					Slamvatten				
$\text{KMnO}_4$ (mg/l)	$\text{KMnO}_4$ (mM)	Fe		Mn		pH	Fe		Mn		pH
		(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	efter	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	efter
0	0	1,01	18,1	1,70	31,0	7,6	11,60	208	1,51	27,5	8,0
3	19	0,51	9,1	1,72	31,3	7,7	11,90	213	2,55	46,4	8,1
5	32	0,72	12,8	1,67	30,4	7,7	11,60	208	3,36	61,2	8,1
7	44	0,19	3,5	1,16	21,1	7,7	11,80	211	3,98	72,5	8,1
10	63	0,25	4,5	0,92	16,7	7,7	11,00	197	4,75	86,5	8,1
20	127	0,10	1,8	0,45	8,1	7,7	11,40	204	8,14	148	8,1

Oxidationseffekten av kaliumpermanganat studerades även på lakvatten från punkt D1 med efterföljande analys av UV-absorptionen (tabell 12). Lakvattnets pH-värde var 8,0 innan försöket påbörjades. UV-absorptionen vid våglängderna 253,7 nm och 260,0 nm minskade vid ökad tillsats av  $\text{KMnO}_4$ . Skillnaden i reduktion mellan pH-värdena 7, 8 och 9 är liten. Vattenproverna visade en tendens till mörkare färg vid ökad tillsats av oxidationsmedel. Mängden sediment efter oxidationen var mycket liten och någon variation mellan bägarna vid tillsats av olika doser kunde ej observeras.

Tabell 12. UV-absorptionen i lakvattnet (punkt D1) efter oxidation med  $\text{KMnO}_4$  vid pH 7,8 och 9. Bestämningen har utförts med UV vid våglängderna 253,7 nm och 260,0 nm

Tillsats		pH 7		pH 8		pH 9	
$\text{KMnO}_4$ (mg/l)	$\text{KMnO}_4$ (mM)	$\text{UV}_{253,7}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\text{UV}_{260,0}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\text{UV}_{253,7}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\text{UV}_{260,0}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\text{UV}_{253,7}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\text{UV}_{260,0}$ ( $\text{m}^{-1}$ )
0	0	50,35	47,87	48,94	46,46	47,07	44,63
5	32	47,25	44,85	47,84	45,39	46,43	44,02
10	63	46,18	43,82	45,38	43,01	44,64	42,31
20	127	44,51	42,20	43,37	41,09	42,13	39,91
40	253	39,15	37,04	38,36	36,25	38,76	36,72

### Väteperoxid

Tabell 13 och 14 visar resultat från oxidationsförsöken med  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Två försök genomfördes och i det första mättes halterna av järn och mangan. Försöket utfördes vid befintligt pH-värdet vilket var 7,7 i lakvattnet och 8,1 i slamvattnet. Varken färgskillnad gentemot referensprovet eller sediment efter sedimentationen kunde tydas i något av proven. I försöket med lakvatten minskade koncentrationen av järn medan mangankoncentrationen var oförändrad. I slamvattnet minskade järnkoncentrationen något medan mangankoncentrationen ökade något. Efter det andra oxidationsförsöket mättes UV-absorptionen i lakvattnet (D1). Före justeringen av pH-värdet var pH 8,0. UV-absorptionen förblev oförändrad vid de tre pH-värdena. Vattenproverna som justerats till pH-värde 9 var något grumligare än resterande prover efter oxidationen, men i övrigt var skillnaden mycket liten. Försöket påverkade inte pH-värdet i proverna med pH 7 och 8. I proverna med pH 9 minskade värdet något.

Tabell 13. Halten av järn och mangan i vattenfasen i lakvatten (D2) och slamvatten (S1). Oxidationen har utförts med  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen

Tillsats		Lakvatten					Slamvatten				
$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/l)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)	Fe		Mn		pH	Fe		Mn		pH
		(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	efter	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	efter
0	0	1,12	20,1	1,60	29,1	7,71	11,60	208	1,37	25,0	8,11
3	88	0,77	13,8	1,72	31,3	7,73	11,30	203	1,42	25,9	8,11
6	176	0,53	9,5	1,72	31,3	7,74	11,30	203	1,55	28,2	8,11
12	353	0,33	5,9	1,76	32,1	7,76	11,40	204	1,53	27,9	8,11
30	882	0,24	4,3	1,69	30,8	7,71	11,60	208	1,48	27,0	8,12
60	1764	0,24	4,2	1,66	30,2	7,71	10,90	195	1,67	30,4	8,11

*Tabell 14. UV-absorptionen i lakvattnet (D1) efter oxidation med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vid pH 7,8 och 9. Bestämningen har utförts med UV vid våglängderna 253,7 nm och 260,0 nm. Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen*

Tillsats		pH 7			pH 8			pH 9		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter
0	0	49,99	47,54	7,1	49,54	47,06	8,0	48,25	45,79	8,2
6	176	51,10	48,64	7,1	50,05	47,53	8,1	49,26	46,76	8,2
12	353	50,54	48,06	7,0	51,02	48,48	8,1	49,27	46,75	8,2
30	882	50,45	47,89	7,0	50,57	47,98	8,1	49,40	46,81	8,2
60	1764	50,72	48,07	7,0	50,35	47,65	8,1	48,71	46,02	8,2

### Kaliumperoxodisulfat och Oxypro

Oxidationseffekten av K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> och Oxypro undersöktes med analys av endast UV-absorptionen på lakvatten från punkt D1. Oxidationen med K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> genomfördes vid tre olika pH-värden 7, 8 och 9 och det befintliga pH-värdet var 8,5 (tabell 15). I vattenproverna med pH-värde 9 sjönk pH-värdet något och dessa prover var grumligare än vattenproverna med pH-värde 7 och 8. Sedimenteringen gav inget synligt sediment och UV-absorptionen förändrades inte efter tillsats av K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>.

*Tabell 15. UV-absorptionen i lakvattnet (D1) efter oxidation med K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> vid pH 7, 8 och 9. Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen*

Tillsats		pH 7			pH 8			pH 9		
K <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> (mg/l)	K <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> (mM)	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter
0	0	27,79	26,15	7,1	25,27	23,09	7,8	25,63	23,96	8,5
5	18	28,21	26,55	7,1	26,17	23,96	7,9	26,56	24,85	8,6
10	37	28,43	26,78	7,1	26,15	23,93	7,9	26,19	24,49	8,6
20	74	27,83	26,20	7,1	25,63	23,40	7,9	26,17	24,46	8,6
40	148	27,86	26,22	7,1	25,10	22,88	7,9	25,57	23,88	8,6

För Oxypro genomfördes försöket vid endast befintligt pH-värde, vilket var 7,3 (tabell 16). Detta värde förändrades inte nämnvärt till efter försöket. Någon skillnad mellan vattenprovernas färg eller sedimentets mängd kunde inte observeras mellan de olika behandlingskoncentrationerna. UV-absorptionen efter tillsats av Oxypro förändrades inte. Skillnaden i befintligt pH-värde mellan försöken med K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> och Oxypro berodde på ökad andel smältvatten i lakvattnet i försöket med K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>.

Tabell 16. UV-absorptionen i lakvattnet (D1) efter oxidation med Oxypro vid pH 7,3. Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen

Oxypro (mg/l)	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	pH efter
0	54,25	54,25	7,4
5	55,33	55,33	7,4
10	57,09	57,09	7,4
20	57,09	57,09	7,4
40	55,62	55,62	7,5

### Fentons reagens

Resultatet efter oxidation med Fentons reagens med avseende på UV-absorptionen samt järn och mangan i lakvattnet (D2) visas i tabell 17. UV-absorptionen minskade under oxidationen medan järnkonzentrationen ökade och mangankonzentrationen förblev oförändrad.

Järnkonzentrationen i referensprovet med pH-värde 4 är betydligt högre (2,23 mg/l) än i referensprovet med pH-värde 7,4 (0,35 mg/l) och även högre än i provet med tillsatsen 6 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,92 mg/l). Detta diskuteras mer utförligt i diskussionen. Någon färgskillnad mellan referensprovet och övriga prov var inte synlig efter oxidationen. Vid sedimenteringen bildades inget sediment.

Tabell 17. UV-absorptionen samt järn och mangan i vattenfasen efter oxidation med lakvatten (D2) och Fentons reagens. Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen

pH före	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	(mM)	FeSO <sub>4</sub> (mg/l)	(mM)	UV <sub>253,7</sub> (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>260,0</sub> (m <sup>-1</sup> )	Fe (mg/l)	(mM)	Mn (mg/l)	(mM)	pH efter
7,4	0	0	0	0	55,63	53,17	0,35	6,2	1,81	33,0	7,3
4,0	0	0	0	0	52,48	49,89	2,23	40,0	1,85	33,7	4,1
4,0	6	176	2	13,2	50,43	47,56	1,92	34,4	1,84	33,5	4,1
4,0	12	353	2	13,2	50,64	47,72	1,96	35,1	1,79	32,6	4,1
4,0	30	882	2	13,2	49,52	46,47	2,00	35,8	1,79	32,6	4,1

### Riktade oxidationsförsök med kaliumpermanganat

Oxidation med KMnO<sub>4</sub> på lakvatten från punkt D1 visade en reduktion av UV-absorptionen (tabell 12). Därför utfördes även försök med lakvatten från punkt D2 där UV-absorptionen och oxideringen av järn och mangan mättes (tabell 18 och 19). I detta försök minskade UV-absorptionen vid pH 8 och 9 och även järnkonzentrationen minskade. Konzentrationen av mangan förblev oförändrad. Vid pH 9 är mangankonzentrationen i referensprovet betydligt lägre än i tidigare försök med lakvatten (D2) vilket kan innebära att värdet är fel.

Mangankonzentrationen antas därför vara oförändrad trots att konzentrationen är något högre vid tillsatsen 40 mg KMnO<sub>4</sub>. Det befintliga pH-värdet var ca 7,5 vilket innebar att NaOH tillsattes alla prover. Proverna vid både pH 8 och 9 visade att färgen på proverna med dosen 0, 5, 10 och 20 mg KMnO<sub>4</sub>/l var ljusa och klara medan provet med tillsatsen 40 mg/l var något mörkare. Mängden sediment i proverna efter sedimentationen ökade vid ökad tillsats av KMnO<sub>4</sub>.

Tabell 18. UV-absorptionen samt järn och mangan i vattenfasen efter oxidation med lakvatten (D2) och  $\text{KMnO}_4$  vid pH-värde 8. Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen

$\text{KMnO}_4$		$\text{UV}_{253,7}$	$\text{UV}_{260,0}$	Fe		Mn		pH
(mg/l)	(mM)	( $\text{m}^{-1}$ )	( $\text{m}^{-1}$ )	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	efter
0	0	54,14	51,73	0,81	14,44	0,29	5,21	7,7
5	32	53,05	50,65	0,13	2,26	0,31	5,68	7,7
10	63	50,48	48,09	0,08	1,42	0,28	5,08	7,7
20	127	48,82	46,45	0,06	1,06	0,27	4,90	7,7
40	253	44,37	42,08	0,05	0,86	0,32	5,74	7,8

Tabell 19. UV-absorptionen samt järn och mangan i vattenfasen efter oxidation med lakvatten (D2) och  $\text{KMnO}_4$  vid pH-värde 9. Dessutom visas pH-värdet i proverna i samband med sedimentationen

$\text{KMnO}_4$		$\text{UV}_{253,7}$	$\text{UV}_{260,0}$	Fe		Mn		pH
(mg/l)	(mM)	( $\text{m}^{-1}$ )	( $\text{m}^{-1}$ )	(mg/l)	(mM)	(mg/l)	(mM)	efter
0	0	51,94	49,48	0,46	8,15	0,01	0,13	9,0
5	32	50,98	48,56	0,05	0,91	0,14	2,50	9,0
10	63	50,53	48,15	0,03	0,45	0,13	2,28	9,0
20	127	48,27	45,94	0,02	0,32	0,13	2,44	9,0
40	253	44,26	42,01	0,01	0,18	0,29	5,26	9,0

För att undersöka oxidationseffekten av  $\text{KMnO}_4$  på specifika organiska föreningar utfördes ytterligare försök med efterföljande analyser av de intressanta föreningarna. Föreningar som mättes var de som förekommer i höga halter i lakvattnet från Hovgården eller som förekommer i höga halter på andra deponier i Sverige. Dessutom har kompletterande analyser av tidigare undersökta föreningar utförts (tabell 1).

Först gjordes två försök med lakvatten från D1 respektive D2 och därefter ett kompletterande försök med lakvatten från D2 då vissa analyser från de två första försöken visade svårförklarade resultat. Referensprovet hade befintligt pH-värde, för Org 1 (D1) 7,8, Org 2:1 (D2) 7,4 samt Org 2:2 (D2) 7,4. I vattnet som behandlades med  $\text{KMnO}_4$  var pH-värdet 9.

Resultaten (tabell 20) visar en minskning av UV-absorptionen och järnkoncentrationen i de tre försöken. Mangankoncentrationen minskar i försök Org 1 och Org 2:2, men är oförändrad i försök Org 2:1. Resultaten av TOC visar på en minskning, dock är minskningen mindre i försök Org 2:2. Koncentrationerna för EGOM och EOX är under detektionsgränserna och detsamma gäller för flertalet klorfenoler och fenoxysyror. Resultaten för klorfenolerna är troligen oförändrade, skillnaden mellan mätvärdena kan bero på analysmetodens mätosäkerhet. Resultaten av mekoprop visar på en ökning av koncentrationen i försök Org 1 och Org 2:1 och en minskning i försök Org 2:2



Tabell 20. Effekt av tillsats med 20 mg  $\text{KMnO}_4/\text{l}$  (127 mM) vid pH 9. Oxidationsmedlet tillsattes till lakvatten från punkt D1 och punkt D2 (två försök)

Parameter	Enhet	Org 1		Org 2:1		Org 2:2	
		Ref.	Beh.	Ref.	Beh.	Ref.	Beh.
UV <sub>253,7</sub>	m <sup>-1</sup>	39,78	32,27	44,31	36,82	55,46	52,92
UV <sub>260,0</sub>	m <sup>-1</sup>	37,57	30,43	41,59	34,31	51,06	48,65
Järn	mg/l	0,14	0,02	0,25	0,03	0,15	0,03
	mM	2,46	0,39	4,39	0,45	2,71	0,57
Mangan	mg/l	0,59	0,09	0,082	0,083	1,79	0,07
	mM	10,77	1,66	1,49	1,51	32,62	1,26
COD Cr	mg/l	316	264	632	428	430	450
TOC	mg/l	51,2	45,2	56,1	50,4	60	58
EGOM	µg/l	ed <sup>a</sup>	ed <sup>a</sup>	ed <sup>a</sup>	ed <sup>a</sup>	ed <sup>a</sup>	50
EOX	µg/l	ed <sup>b</sup>	ed <sup>b</sup>	ed <sup>b</sup>	ed <sup>b</sup>		
<u>Klorfenoler</u>							
2,4/2,5-diklorfenol	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	0,030		
2,3-diklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>		
2,6-diklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	0,011	ed <sup>d</sup>		
3,5-diklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>		
3,4-diklorfenol	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>f</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>		
2,3,5-triklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	0,011	0,011		
2,4,6-triklorfenol	µg/l	ed <sup>f</sup>	ed <sup>f</sup>	ed <sup>g</sup>	ed <sup>g</sup>		
2,4,5-triklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>e</sup>	0,023	ed <sup>f</sup>		
2,3,4-triklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>		
2,3,6-triklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	0,015	0,013		
3,4,5-triklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>		
2,3,5,6-tetraklorfenol	µg/l	ed <sup>f</sup>	ed <sup>f</sup>	0,020	0,017		
2,3,4,5-tetraklorfenol	µg/l	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>	ed <sup>d</sup>		
2,3,4,6-tetraklorfenol	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>f</sup>	0,016	0,014		
Pentaklorfenol	µg/l	0,052	0,069	0,037	0,037		
Klorfenoler, summa	µg/l	ed <sup>h</sup>	ed <sup>h</sup>	ed <sup>h</sup>	ed <sup>h</sup>		
<u>Fenoxisyror</u>							
2,4-D	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>
MCPA	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>
Mekoprop	µg/l	0,087	0,31	0,086	2,5	9,0	8,0
2,4,5-T	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>		
Diklorprop	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	0,27	0,3	0,3
2,4,5-TP	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>		
MCPB	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>		
2,4-DB	µg/l	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>	ed <sup>c</sup>		
Bentazon	µg/l					4,0	3,0
Benazolin	µg/l					0,1	0,1
Flamprop	µg/l					0,3	0,3

Analysmetoden har följande detektionsgräns:

- |                |               |
|----------------|---------------|
| a) <50 µg/l    | b) <1 µg/l    |
| c) <0,050 µg/l | d) <0,01 µg/l |
| e) <0,02 µg/l  | f) <0,03 µg/l |
| g) <0,04 µg/l  | h) <0,2 µg/l  |

## Nitrifikationshämmning

Lakvattenprov togs vid tio tillfällen under försöksperioden och skickades till GS Ecotox för analys av nitrifikationshämmningen (tabell 21). Den 31 mars lämnades prover in med pH-värdena 8 och 9. Innan analysen påbörjades justerades dessa värden till 7,0 – 7,5. Resultaten av analyserna visar inte någon tydlig ökning eller minskning efter påverkan av nuvarande reningsanläggning eller efter påverkan av oxidation med  $\text{KMnO}_4$ .

*Tabell 21. Uppmätt nitrifikationshämmning i lakvattnet och slamvattnet vid olika provpunkter och tillfällen.*

Vatten	Datum	pH före analys	Behandling	Nitrifikations- hämmning (%)
S1	30-jan	7,5		24
D2	30-jan	7,0		34
D1	30-jan	7,1		24
D2	19-mar	7,0		26
D2	24-mar	7,0		21
D2	27-mar	6,9		25
D2	31-mar	9,0-7,4	Filtrerat	19
D2	31-mar	9,0-7,1	filtrerat, 20 mg $\text{KMnO}_4/\text{l}$	22
D2	31-mar	8,0-7,3	Filtrerat	20
D2	31-mar		filtrerat, 20 mg $\text{KMnO}_4/\text{l}$	16

## Alkalinitet

Alkaliniteten mättes i lakvatten från punkt D1 som hämtades den 19 mars. Analyserna utfördes efter att vattnet justerats till pH-värde 7, 8 och 9 (tabell 22). Resultaten visar en minskning av alkaliniteten då pH-värdet ökar.

*Tabell 22. Alkaliniteten i vatten från punkt D1 vid pH-värde 7, 8 och 9 i mg/l*

pH	$\text{HCO}_3^-$
7	305,7
8	290,5
9	235,7

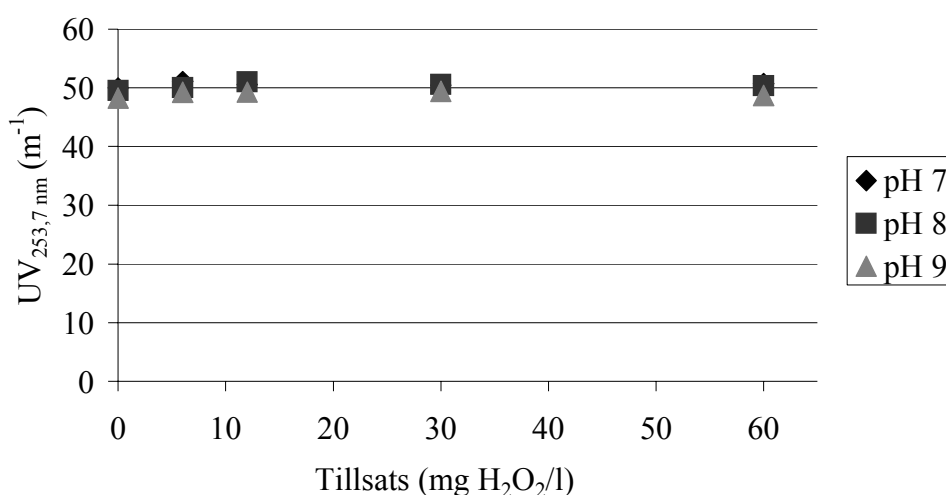
## DISKUSSION

Analyserna av UV-absorptionen har utförts vid två våglängder, 253,7 nm och 260,0 nm. Resultaten av dessa analyser har visat att absorptionen vid de båda våglängderna ändras likartat. Absorptionen vid 260,0 nm är något lägre än absorptionen vid 253,7 nm. I diskussionen kommer därför endast absorptionen vid våglängden 253,7 nm att redovisas då tidigare studier (Karanfil m.fl., 2002; Kitis m.fl., 2002) har visat att aromater normalt undersöks vid denna våglängd.

### Väteperoxid

Oxidationseffekten av  $H_2O_2$  undersöktes med hjälp av analyser av järn och mangan samt UV-absorptionen. En reduktion av järn är tydlig i lakvattnet, men inte i slamvattnet (tabell 13). Detta kan bero på att slamvattnet är mer koncentrerat och innehåller halter av andra lättoxiderade ämnen som oxideras före järn. Det sker ingen oxidation av mangan. I slamvattnet uppmäts en ökning av mangankoncentrationen i vattenfasen, medan den i lakvattnet är oförändrad. Det kan bero på att mangan frigörs från partiklar.

Vid oxidationen med  $H_2O_2$  sjönk pH-värdet under omrörningen av lakvattnet i vilket det tillsats NaOH. Värdet sjönk från pH 9 till 8,2. För pH 7 och 8 steg värdet med endast 0,02-0,07 pH-enheter. Sänkningen beror sannolikt av att kalciumkarbonat,  $CaCO_3$ , fälls ut och då minskar pH-värdet (Stumm m.fl., 1970). Oxidationen av aromater med  $H_2O_2$  ger ingen märkbar effekt (figur 6). Absorptionen är lika stor vid hög tillsats av  $H_2O_2$  som vid låg eller ingen alls. Skillnaden mellan de olika pH-värdena är också svår att se, vilket innebär att pH-förändringen i lakvattnet med pH 9 troligen inte påverkade resultatet negativt. Färgskillnaden mellan proverna vid pH-värde 7 och 8 var obefintlig. Vid pH-värde 9 var proverna grumligare men det var inte någon färgskillnad mellan referensprovet och övriga prover. Ett par timmar efter oxidationens slut kunde lite sediment i proverna med pH-värde 9 ses, vilket beror på att kalciumkarbonat fällts ut. Vidare studier av detta oxidationsmedel genomfördes inte eftersom någon reduktion av UV-absorptionen ej skedde under försöket.



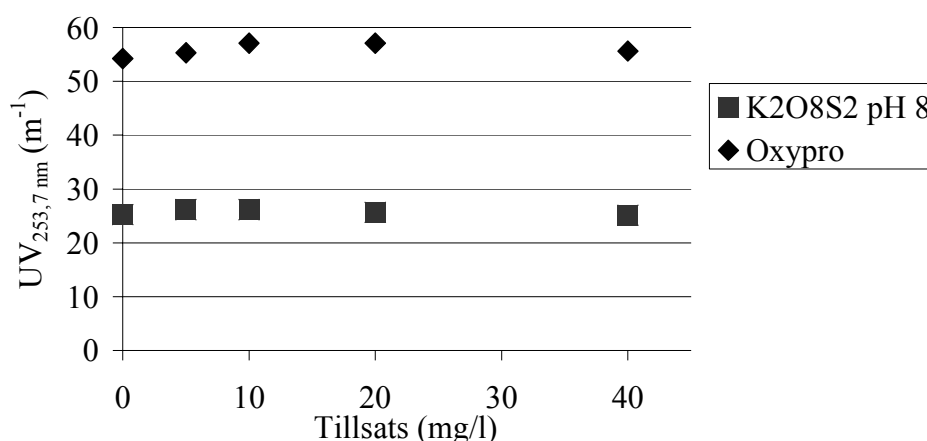
Figur 6. UV-absorptionen i lakvattnet (D1) vid olika pH-värden efter oxidation med  $H_2O_2$ . Y-axeln anger absorptionen av UV-ljus vid våglängden 253,7 nm. (Se även tabell 14)

## Kaliumperoxodisulfat och Oxypro

Absorptionen efter oxidation med  $K_2O_8S_2$  visar inte på någon reduktion av aromater (tabell 15). I figur 7 visas endast resultaten för pH 8, då ingen märkbar skillnad mot övriga pH-värden uppmättes. Ingen skillnad i färg mellan lakvattenproverna vid ökad tillsats av  $K_2O_8S_2$  observerades. Lakvattenproverna som justerats till pH 9 med NaOH var grumligare än lakvattenproverna med pH 7 och 8. Även vid denna oxidation sjönk pH-värdet i lakvattnet med pH 9 trots att lakvattnet inkuberades i 90 minuter innan pH-värdet återigen ställdes till pH 9 med mer NaOH. Sänkningen av pH-värdet var dock mindre än vid oxidationen med  $H_2O_2$  och värdet efter omrörningen var ca 8,5-8,6. Detta tyder på att  $CaCO_3$  fällts ut men att utfällningen minskar med tiden och pH-värdet alltmer stabiliseras. Sänkningen av pH-värdet har troligen inte påverkat resultatet av oxidationen.

Oxidationen med Oxypro gav ingen reduktion av UV-absorptionen (tabell 16 och figur 7) och ingen färgskillnad mellan referensprovet och övriga prover observerades. Den stora skillnaden mellan absorptionen efter användandet av de båda oxidationsmedlen beror på utspädningen av lakvattnet vid insamlingen. Vid oxidationen med  $K_2O_8S_2$  var lakvattnet mer utspädd p.g.a. att det innehöll mer smältvatten.

Eftersom dessa två oxidationsmedel inte gav någon reduktion av UV-absorptionen studerades de inte vidare.



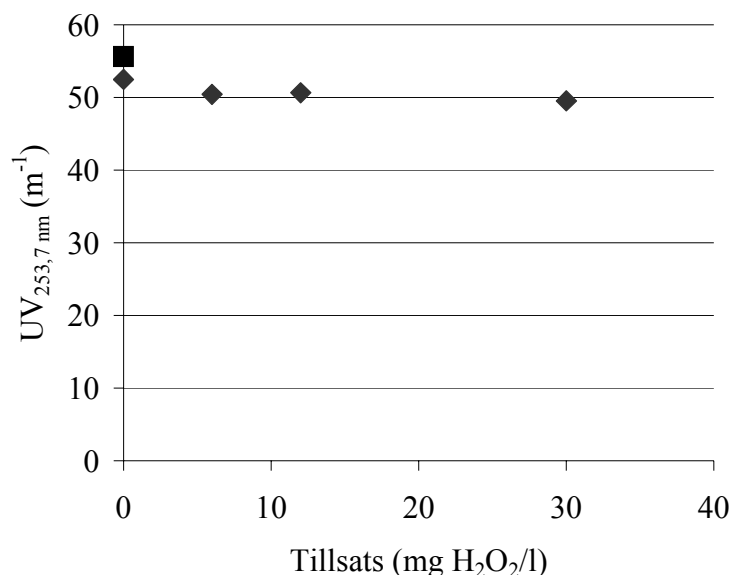
Figur 7. UV-absorptionen i lakvattnet (D1) efter oxidation med  $K_2O_8S_2$  vid pH-värde 8 samt med Oxypro vid befintligt pH-värde 7,35. Y-axeln anger absorptionen av UV-ljus vid våglängden 253,7 nm. (Se även tabell 15 och 16)

## Fentons reagens

Fentons reagens har i tidigare studier visat tydlig effekt gällande reduktion av organiskt material i form av exempelvis aromater (Mårtensson m.fl., 2001; Koyama m.fl., 1994). Försöket som utförts i denna studie gav en reduktion av UV-absorptionen (figur 8), dock var reduktionen mindre än förväntat. Att reduktionen inte blev så stor som förväntat kan bero på att tillsatsen av järn var låg, endast 0,7 mg/l. Enligt US Peroxide (w2. 2003) bör den tillsatta koncentrationen av järn vara 3-15 mg/l för att undvika att reaktionen tar för lång tid. En

tillsats av större mängd järn och en koncentration av  $\text{H}_2\text{O}_2$  på minst 30 mg/l skulle kanske kunna ge en kraftigare reduktion av aromater i lakvattnet. Färgskillnaden mellan oxidationsproverna och referensprovet var obefintlig efter oxidationen och det uppstod inget sediment. Resultaten av järn- och mangananalyserna diskuteras längre fram i rapporten.

Denna metod kräver att pH-värdet justeras till pH 4 vilket innebär att större mängder syra måste tillsättas än om pH-värdet justeras till ett värde i närheten av lakvattnets befintliga pH-värde (ca 7,0-8,5). Justeringen av pH-värdet kräver därmed större behållare för förvaring av syran. Det innebär också att pH måste justeras tillbaka till befintligt pH innan vattnet släpps ut i recipienten, för att undvika försurning av vattendraget. Dessutom kräver metoden en tillsats av ca 30 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /l vilket är 882 mM. Denna mängd skulle kunna jämföras med tillsatsen av kaliumpermanganat som kräver ca 20 mg/l vilket är 127 mM. Åtgången av väteperoxid (mM) är därmed betydligt större. Metoden är därför mindre lämplig att hantera praktiskt och det innebär att den inte studerades vidare.

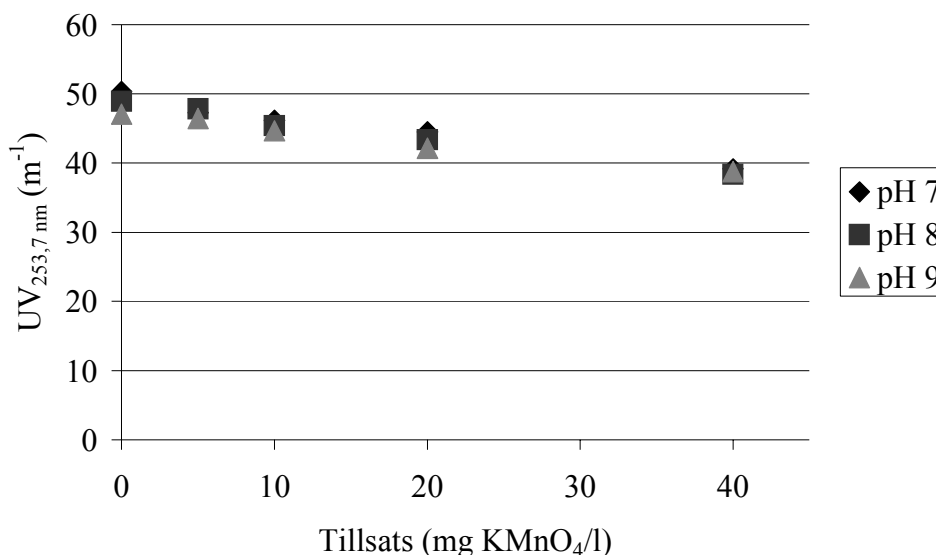


*Figur 8. UV-absorptionen i lakvattnet (D2) efter oxidation med Fentons reagens. I diagrammet visas resultatet för referensprovet vid pH 7,35 då ingen kemikalie tillsats. Dessutom visas ett referensprov vid pH 4 där ingen kemikalie tillsats. Till övriga prov tillsattes 2 mg  $\text{FeSO}_4$  tillsammans med  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Y-axeln anger absorptionen av UV-ljus vid våglängden 253,7 nm. (Se även tabell 17.)*

### Kaliumpermanganat

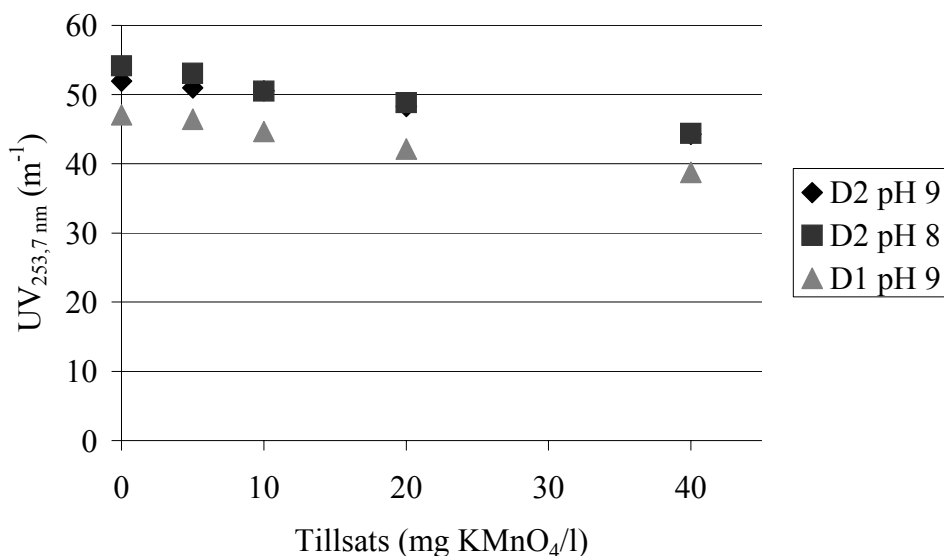
Resultaten av UV-absorptionen i lakvatten från punkt D1 (figur 9) visar en ökad reduktion av UV-absorptionen med ökad tillsats av  $\text{KMnO}_4$ . Sedimentet som bildades efter oxidationen bestod främst av mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) som bildas vid reaktionen med  $\text{KMnO}_4$ . I proverna med högre pH p.g.a.  $\text{NaOH}$ -tillsats fälldes även  $\text{CaCO}_3$  ut. Den mörkare färgen i vissa prover efter omrörningen klingar av med tiden och beror troligen på att viss mängd  $\text{KMnO}_4$  inte förbrukades direkt vid behandling. Då  $\text{KMnO}_4$  inte förbrukats fullständigt uppstår en röd färg vilket troligen innebär att den mörkare färgen i proverna är en mellanfas mellan den röda färgen och tillståndet då den tillsatta mängden  $\text{KMnO}_4$  är fullständigt förbrukad. Denna fas är

troligen kortvarig eftersom den mörka färgen försvinner inom ca 15 min. Skillnaden i UV-absorption mellan de olika pH-värdena visar en liten tendens till att absorptionen är lägre vid pH 9 än vid pH 7. Reduktionen av aromater vid behandling med  $\text{KMnO}_4$  medförde vidare studier av detta oxidationsmedel.



Figur 9. UV-absorptionen i lakvattnet (D1) efter oxidation med  $\text{KMnO}_4$ . Y-axeln anger absorptionen av UV-ljus vid våglängden 253,7 nm. (Se även tabell 12.)

De fortsatta studierna på lakvatten från D2 (tabell 18 och 19) genomfördes endast vid pH 8 och 9 eftersom tidigare studier visat att oxidation av organiska föreningar sker snabbare vid högre pH (Walton m.fl., 1992). Absorptionen vid dessa pH-värden ges i figur 10. Med i diagrammet finns också tidigare resultat från försöket med lakvatten från D1. I figur 10 är det svårt att se en tydlig skillnad mellan kurvan för pH-värde 8 och 9. Vid en jämförelse av absorptionsreduktionen i vattnet från D1 och D2 är skillnaden liten. Färgen på lakvattenproverna var ljusa och klara med undantag av de två proverna med 40 mg  $\text{KMnO}_4/\text{l}$  tillsats där färgen var mörk. I dessa två prover försvann färgen inom en timme och berodde troligen på att  $\text{KMnO}_4$  inte helt förbrukades direkt.



Figur 10. UV-absorptionen efter oxidation med  $\text{KMnO}_4$ . Diagrammet visar absorptionen (253,7 nm) för lakvatten (D2) vid pH 8 och 9. Även kurvan för den tidigare oxidationen med lakvatten från D1 kan ses. (Se även tabell 18 och 19).

Tidigare studier med  $\text{KMnO}_4$  har visat att oxidation av organiska föreningar sker snabbare vid högre pH-värde (Walton m.fl., 1992). I det genomförda försöket (figur 10) kan ingen tydlig skillnad av oxidationseffekten av aromater utläsas mellan de två pH-värdena. Eventuellt kan skillnaden av reduktionsresultatet förstoras om reaktionstiden för oxidationen var längre. Enligt Walton m.fl. (1992) skall effekten av oxidationen förbättras vid pH 9 i jämförelse med pH 8, vilket medför att de efterföljande oxidationerna med analys av specifika organiska föreningar har utförts vid pH 9. Reduktionen i procent mellan referensprovet och det prov till vilket det tillsats 20 mg  $\text{KMnO}_4$  per liter lakvatten ges i tabell 23. I de tre oxidationsförsöken var färgen i det behandlade vattnet klarare och det innehöll också sediment efter oxidationen i förhållande till referensprovet. Sedimentet består av  $\text{MnO}_2$  och  $\text{CaCO}_3$ . (Se även tabell 20.)

Tabell 23. Reduktionen i % mellan referensprovet och det prov vid pH-värde 9 i vilket det tillsats 20 mg  $\text{KMnO}_4$  per liter lakvatten (127mM). Då reduktionen är markerad med ett streck (-) är båda analyserna mindre än detektionsgränsen. Då ingen markering finns har analysen inte utförts. Negativa tal innebär att en ökning uppmäts (Se även tabell 20)

Analys	Org 1	Org 2:1	Org 2:2
UV <sub>253,7</sub>	18,9	16,9	4,6
UV <sub>260,0</sub>	19,0	17,5	4,7
Järn	83,9	89,8	78,8
Mangan	84,6	-1,2	96,1
COD <sub>Cr</sub>	16,5	32,3	-4,7
TOC	11,7	10,2	3,3
EGOM	-	-	0
EOX	-	-	
MCPA	-	-	-
Mekoprop	-256,3	-2807,0	11,1
Diklorprop	-	-440,0	0
Bentazon			25,0
Benazolin			0
Flamprop			0
2,4/2,5-diklorfenol	-	-50,0	
2,6-diklorfenol	-	9,1	
2,3,5-triklorfenol	-	0	
2,4,5-triklorfenol	-	-30,4	
2,3,6-triklorfenol	-	13,3	
2,3,5,6-tetraklorfenol	-	15,0	
2,3,4,5-tetraklorfenol	-	0	
2,3,4,6-tetraklorfenol	-	12,5	
Pentaklorfenol	-32,7	0	

### Absorption

Av tabell 23 framgår likheten mellan absorptionen vid våglängden 253,7 nm och 260,0 nm, då reduktionen vid båda våglängderna är relativt lika. För lakvattnet i försök Org 1 är reduktionen av UV-absorptionen tydlig, och så även i lakvattnet i försök Org 2:1. I Org 2:2 är reduktionen sämre än tidigare (Org 1 och Org 2:1). Försämringen beror troligen på att lakvattnet från Org 2:2 är mer koncentrerat p.g.a. låg utspädning av regnvatten då perioden innan oxidationsförsöket var regnfattig (se värdena för TOC i tabell 20). Detta konstaterande styrks av att UV-absorptionen i referensprovet i Org 2:2 är 25 % högre jämfört med referensprovet i Org 2:1. Vattnet kan även innehålla en högre koncentration av föreningar som är mer lättoxiderade än aromater och därför oxideras först och förbrukar  $\text{KMnO}_4$ .



### ***COD<sub>Cr</sub> och TOC***

En reduktionen av COD<sub>Cr</sub> och TOC är synlig i tabell 23 med undantag för Org 2:2, där halten COD<sub>Cr</sub> ökar något och TOC minskar endast lite. Enligt Borg (pers.) var koncentrationen av COD<sub>Cr</sub> i lakvattnet i de tre oxidationsförsöken svår att bestämma. Troligen var det lakvattnets höga kloridhalt som störde analyserna. Halten av COD<sub>Cr</sub> varierade kraftigt vid analys av samma prov. Osäkerheten hos dessa värden är därför stor. Analyserna av TOC är troligen mer säkra än COD<sub>Cr</sub>-analyserna. Det sämre resultatet i Org 2:2 beror som tidigare troligen på att lakvattnet var mer koncentrerat än i Org 1 och Org 2:1 på grund av att perioden innan oxidationsförsöket var regnfattig.

### ***EGOM och EOX***

För EGOM och EOX är halterna lägre än detektionsgränsen (tabell 23). Dessa parametrar har inte tidigare mätts i lakvattnet på Hovgården. Tidigare analysresultat (tabell 1) visar dock att EGOM i lakvatten från andra avfallsanläggningar förekommer i halter som är betydligt högre än detektionsgränsen. Resultat från samma undersökning visar att halterna av EOX är i närheten av detektionsgränsen och resultatet av EOX är därför inte lika förvånande som av EGOM. En låg halt av EGOM är bra med hänsyn till Hovgårdens lakvattenrecipient eftersom utsläppet av organiska föreningar i form av EGOM är lägre än förväntat.

### ***Klorfenoler***

Halterna av klorfenoler i lakvattnet på Hovgården är generellt låga. De flesta analysresultat visar på halter som är lägre än detektionsgränsen. I tabell 23 visas att reduktionen av vissa klorfenoler är betydande. Detta är dock missvisande då halterna är mycket låga och förändringen beror troligen på mätosäkerheten. Några direkta slutsatser kan därför inte dras.

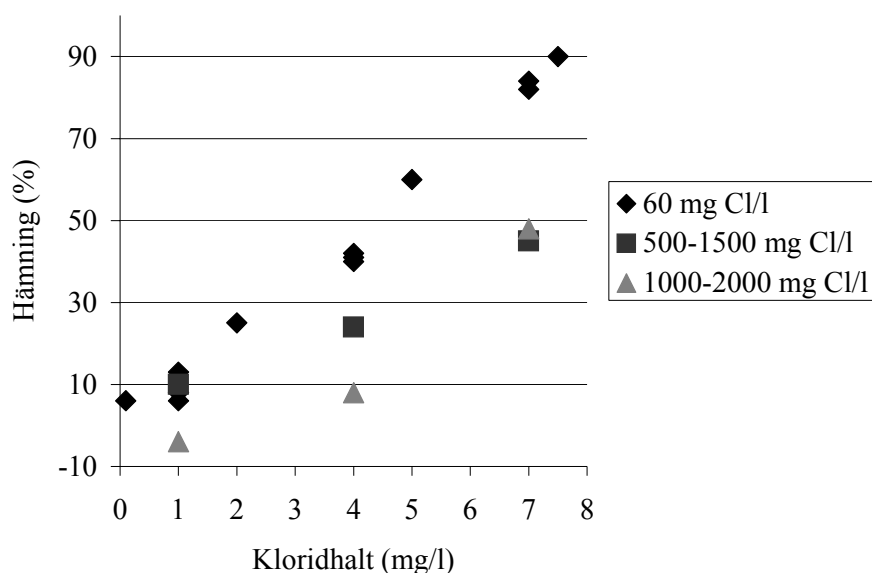
### ***Fenoxisyror***

I proverna med tillsatt KMnO<sub>4</sub> i Org 1 och Org 2:1 (tabell 23) ökar koncentrationen av mekoprop kraftigt i jämförelse med referensproverna. I vattnet från D1 (Org 1) ökar den uppmätta halten från 0,087 till 0,31 µg/l efter tillsats av KMnO<sub>4</sub> och motsvarande värden i Org 2:1 är 0,086 µg/l respektive 2,5 µg/l. Enligt Kreuger (pers.) kan detta sannolikt förklaras med att proverna förväxlats. För att klargöra resultaten skickades prover för analys av bland annat mekoprop till ytterligare ett analyslaboratorium. Resultaten av dessa analyser (Org 2:2) (tabell 23) visade en liten reduktion. Reduktionen på 11 % kan dock bero på analysmetodens mätosäkerhet. En annan förklaring kan också, som tidigare, vara att lakvattnet är mer koncentrerat än tidigare (Org 1 och Org 2:1) och att mer lätttoxiderade föreningar oxideras före mekoprop. Denna förklaring gäller även diklorprop där analysresultaten också är tvärt om mot förväntat i försök Org 2:1. Analysresultaten av mekoprop i Org 1 och Org 2:1 är betydligt lägre än tidigare (tabell 1) och i Org 2:2 (tabell 23), vilket kan ifrågasätta analysernas riktighet. Resultatet av mekoprop i det behandlade provet i Org 2:1 (2,5 µg/l, tabell 20) är dock i närheten av de tidigare analysresultaten och riktigheten av detta resultat styrks dessutom av att koncentrationen i referensprovet i Org 2:2, där lakvattnet var mer koncentrerat, var 9 µg/l. Om analysresultaten av mekoprop i Org 1 och Org 2:1 förväxlats men i övrigt är korrekta, innebär det en tydlig reduktion av mekoprop efter oxidation med KMnO<sub>4</sub>. Fler mätningar behövs dock för att klargöra hur det förhåller sig.

## Nitrifikationshämning

Resultaten för nitrifikationshämningen i lakvattnet och slamvattnet är ca 20 % vid 80 % inblandning (tabell 21) och detta gäller oavsett var provet tagits ut. Screeningmetodens mätosäkerhet är mellan  $\pm 10$ -15 %. Det kan innebära att Hovgårdens lakvatten är nitrifikationshämmande, vilket försvårar nitrifikation, oxidation av ammonium till nitrit och nitrat. Någon tydlig skillnad av hämningsreduktionen mellan nuvarande rening och efter tillsats av  $\text{KMnO}_4$  visar inte analysresultaten. Detta beror troligen på att hämningen främst beror av toxiska föreningar vars koncentration inte reduceras i dessa behandlingar. I ett informationsblad från Uppsala kommun (2002) finns det ett riktvärde för nitrifikationshämning på utsläpp av industriellt avloppsvatten till reningsverk som är mindre än 20 % vid 20 % inblandning. Industriellt avloppsvatten är därmed betydligt mer nitrifikationshämmande än lakvattnet på Hovgården. En viktig skillnad är dock att vid ett reningsverk späds det industriella vattnet med avloppsvatten från hushåll vilket inte innehåller nitrifikationshämmande ämnen i lika stor utsträckning. Lakvattnet späds inte på samma sätt vilket innebär att mängden nitrifikationshämmande ämnen i lakvatten bör hållas så låg som möjligt.

Lakvattnet på Hovgårdens avfallsanläggning har hög kloridhalt (ca 3000-4000 mg/l) vilken troligen bidrar till nitrifikationshämningen. Vid analysen användes ett aktivt slam som inte var acklimatiserat till denna höga kloridhalt. Slammet som använts vid analysen i denna studie kommer från Louddens reningsverk i Stockholm. Avloppsvattnet som kommer in till det reningsverket har en låg kloridhalt. Lakvattnet visar därmed sannolikt en nitrifikationshämmande effekt på grund av kloridinnehållet i vattnet, som bakterierna i slammet inte är acklimatiserade till (figur 11) (Naturvårdsverket, 1995). Denna effekt förefaller att ha överskuggat eventuell nitrifikationshämning orsakade av organiska föreningar. Användande av ett slam anpassat till hög kloridhalt hade underlättat observation av nitrifikationshämningen orsakade av andra föreningar, däribland de organiska föreningar som undersökts i denna studie.



Figur 11. Kloridhaltens inverkan på nitrifikationen för tre typer av slam med olika normal kloridhalt i inkommande avloppsvatten (Naturvårdsverket, 1995). I teckenförklaringen anges den normala kloridhalten för slammet.

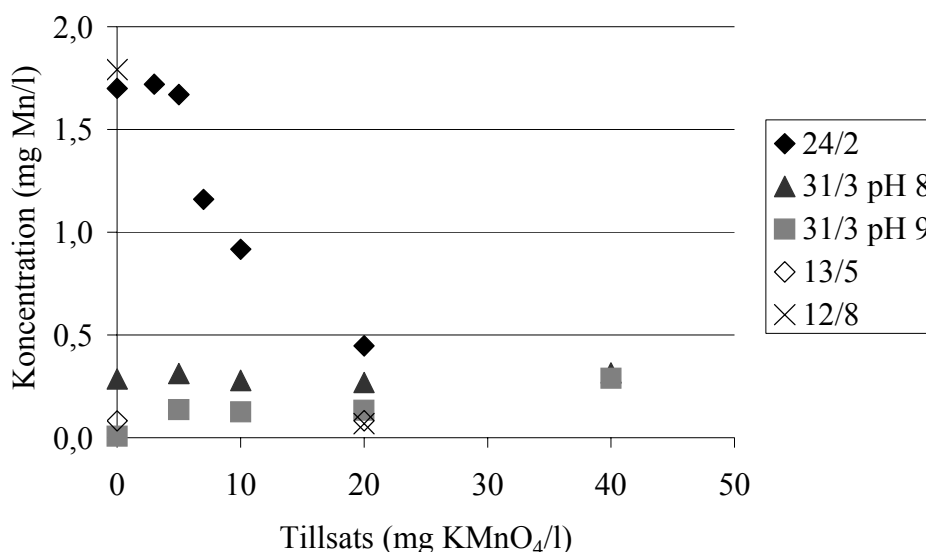
## Järn

Tillsats av oxidationsmedel till lakvattnet har i de flesta fall medfört en reduktion av löst järn. Oxidationseffekten är tydlig vid tillsats av  $\text{KMnO}_4$  och  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Fentons reagens medför en oförändrad järnkoncentration, vilket beror på att järn används som katalysator i reaktionen och förbrukas därmed inte. Vid pH-värde 4 är dock järnkoncentrationen betydligt högre än vid det befintliga pH-värdet (tabell 17). Det beror på att järnfällningar löses då pH-värdet minskar. I referensprovet vid pH 4 är koncentrationen något högre än i övriga prov med pH 4 (2,23 mg/l i jämförelse med ca 1,96 mg/l). Det kan troligen förklaras med analysmetodens mätosäkerhet eller att det höga värdet är ett felvärde.

Vid oxidation av slamvatten med  $\text{KMnO}_4$  eller  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhöles ingen reduktion av järn, utan koncentrationen var oförändrad. Förklaringen till detta är troligen att slamvattnet var mer koncentrerat än lakvattnet, vilket troligen har medfört att mer lätttoxiderade föreningar än järn oxiderades.

## Mangan

Oxidationseffekten av mangan har visat ett mer varierat resultat. Med  $\text{KMnO}_4$  sker det generellt en minskad eller oförändrad koncentration av löst mangan i lakvatten från D2 (tabell 11, 18, 19 och 20) bortsett från ett försök som utfördes vid pH 9 där en liten ökning skedde (figur 12). Referensvärdet för mangan vid oxidationen vid pH 9 är betydligt lägre än motsvarande värde vid pH 8 (tabell 18 och 19) trots att vattnet hämtades vid samma tillfälle. En förklaring till detta kan vara att mangan fälls vid det höga pH-värdet. En annan möjlig förklaring kan vara att det låga värdet beror på analysmetodens mätosäkerhet eller att det är ett felvärde och mangankoncentrationen därmed är oförändrad efter oxidation med stigande  $\text{KMnO}_4$ -tillsats. Dock är mangankoncentrationen något högre vid tillsatsen 40 mg  $\text{KMnO}_4$ /l i jämförelse med motsvarande värde vid tillsatsen 20 mg  $\text{KMnO}_4$ /l.



Figur 12. Koncentrationen av mangan i vattenfasen i vatten från D2 vid olika insamlingsstillfällen och pH värden. Mätvärdena från den 24/2 visar första försöket med

*KMnO<sub>4</sub> och mätvärdena från den 31/3 visar det riktade försöket med KMnO<sub>4</sub>. Datumerna 13/5 och 12/8 visar försök Org 2:1 respektive Org 2:2. (Se även tabell 11, 18, 19 och 20)*

Efter oxidation med KMnO<sub>4</sub> och lakvattnet från D1 (org 1) minskar mangankoncentrationen (tabell 20). I slamvattnet sker en kraftig ökning från 1,5 mg/l till 8,1 mg/l (tabell 11). Den kraftiga ökningen beror troligen på tillsatsen av mangan i form av permanganatjoner (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Tillsatsen av mängden MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (mM) är motsvarande ökningen av mangankoncentrationen efter försöket. I övriga oxidationsförsök ökar inte mangankoncentrationen motsvarande tillsatsen av permanganatjoner, vilket beror på att mangan fälldes ut i form av MnO<sub>2</sub>.

Med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> är mangankoncentrationen i slamvattnet och lakvattnet oförändrad (tabell 13), vilket även gäller vid användningen av Fentons reagens (tabell 17). Vid använda koncentrationer av oxidationsmedlen har dessa metoder därmed ingen effekt på koncentrationen av löst mangan.

Oxidationen av mangan kan störas av organiskt material i vattnet. Den kan även påverkas av att koncentrationen av mangan är låg i vattnet. Av figur 12 framgår att då koncentrationen av löst mangan har varit 1000 µg/l eller mer i referensprovet har det skett en minskning av halten. Då koncentrationen av mangan har varit mindre än 1000 µg/l har oxidationseffekten varit sämre.

### **Alkalinitet**

Koncentrationen av HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i lakvattnet (D1) var den 19 mars kring 200-300 mg/l (tabell 21). Alkaliniteten var lägre vid högre pH-värde vilket sannolikt beror på att HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> tillsammans med kalciumjoner, Ca<sup>2+</sup>, fälls ut som CaCO<sub>3</sub> vid högre pH-värde (Stumm m.fl., 1970). Tidigare uppmätta värden för alkaliniteten under 2002 (tabell 2) var vid utflödet av reningsverket 880 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. En jämförelse med detta värde visar att alkaliniteten den 19 mars var låg. Anledningen till det låga värdet är troligen att lakvattenprovet innehöll en stor andel smältvatten och i smältvattnet är alkaliniteten lägre än i lakvattnet. Vid en jämförelse med grundvatten är alkaliniteten i lakvattnet hög. Enligt Naturvårdsverket (w.2002) är den övre gränsen för mycket hög alkalinitet i grundvatten 180 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

### **Dioxiner**

Koncentrationen av dioxiner i orenat lakvattnet från Hovgården (tabell 3 och 24) är låg i jämförelse med de koncentrationer som verkar finnas i avloppsvattnet (tabell 24). Orsaken till att koncentrationerna är så låga kan vara att stora mängder aska från avfallsförbränning deponeras på Hovgården. En stor mängd dioxiner avskiljs i rökgasreningen som lagras i flygaska och slam som senare deponeras. Dioxiner som finns i dessa material är dock mycket hårt bundna till partiklar och följer därför inte med lakvattnet vilket medför att koncentrationerna är låga.

*Tabell 24. Resultat av dioxinmätningar i inkommande och utgående avloppsvatten från Bälinge reningsverk (VAV, 1989). Enheten anges i ng/l och värdena är mindre än respektive detektionsgräns (Se även tabell 3)*

Parameter	Bälinge In	Bälinge Ut	Hovgården In	Hovgården Ut
Summa CDD	<0,965	<0,046	<0,157	<0,126
Summa CDF	<0,375	<0,040	<0,077	<0,030

## Avslutande diskussion

Oxidationsmedlen  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$  och Oxypro har inte visat någon reduktion av aromater, då resultaten av UV-absorptionen var oförändrad. Användning av dessa oxidationsmedel är därför inte aktuell på Hovgårdens avfallsanläggning. Vid användning av Fentons reagens erhöles en reduktion av UV-absorptionen med 11 % och därmed en indikation på reduktion av aromater. Metoden kräver dock att pH-värdet justeras till 4 och dessutom krävs tillsats av en relativt hög dos  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Effekten av oxidationen är därmed inte tillräckligt hög för att motsvara de praktiska svårigheter som uppstår.

Reduktionen av UV-absorptionen efter tillsats av 20 mg  $\text{KMnO}_4/\text{l}$  vid pH 9 var i två försök 17-19 % och i det tredje försöket endast 5 %. Anledningen till den låga reduktionen i det tredje försöket var sannolikt att lakvattnet var mer koncentrerat och att mer lättoxiderade föreningar än aromater förbrukade  $\text{KMnO}_4$ -tillsatsen. Detta innebär att en högre dos  $\text{KMnO}_4$  bör tillsättas vid torrperioder då lakvattnet är mer koncentrerat. För att metoden skall vara ekonomiskt hållbar krävs dock att dosen begränsas till högst 20 mg  $\text{KMnO}_4/\text{l}$ .

Tillsatsen av  $\text{KMnO}_4$  kan ske flödesstyrt med högre tillsats vid större flöde eller tidsstyrt med tillsatsen styrd efter säsong. Nackdelen med flödesstyrd tillsats är att lakvattnet vid låga flöden oftast är mer koncentrerat eftersom spädningen med regnvatten eller smältvatten är mindre. Tidsstyrd tillsats innebär att en högre dos  $\text{KMnO}_4$  kan tillsättas under perioder då lakvattnet är koncentrerat. Nackdelen med denna metod är att tillsatsen styrs efter tiden på året och inte efter lakvattnets koncentration, vilken inte endast styrs av tiden på året utan även är beroende av andra faktorer såsom mängden nederbörd.

Förhållandet mellan UV-absorptionen och mängden aromater i lakvattnet är exponentiellt enligt Lambert–Beers lag. Det är därför inte möjligt att bestämma koncentrationen av aromater i lakvattnet genom att enbart mäta UV-absorptionen. En indikering av att mängden aromater minskar då  $\text{UV}_{253,7}$  och  $\text{UV}_{260,0}$  minskar är dock stark.

Nedbrytningen av organiska föreningar vid tillsats av  $\text{KMnO}_4$  är troligen ofullständig p.g.a. att den tillsatta  $\text{KMnO}_4$ -dosen i genomförda försök är för låg för fullständig nedbrytning. Detta medför att organiska restprodukter bildas efter oxidationen. Genom att tillsätta  $\text{KMnO}_4$  tidigt i reningsprocessen kan de organiska föreningarna delvis brytas ned varefter lakvattnet leds till en biologisk behandling för att förhoppningsvis brytas ned fullständigt. Nackdelen med att tillsätta  $\text{KMnO}_4$  tidigt i reningsprocessen är dock att mängden lättoxiderade föreningar i lakvattnet är större vid detta tillfälle, vilket medför att  $\text{KMnO}_4$  förbrukas genom att främst oxidera dessa.

## SLUTSATSER

- Oxidation med kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$  verkar minska mängden aromater i lakvattnet eftersom UV-absorptionen minskar. Oxidationseffekten för vissa specifika organiska föreningar som undersökts i denna studie är dock osäker. Halten klorfenoler i lakvattnet är låg, vilket har medfört att ingen säkerställd reduktion av dessa föreningar har kunnat ses. Detta gäller även halten av EGOM och EOX, då båda dessa summaparametrar har visat värden som varit under detektionsgränsen vid alla tillfällen. De första analyserna av fenoxysyror har visat resultat som eventuellt tyder på att proverna förväxlats, medan den sista analysen visade en viss reduktion. Det är dock inte möjligt att dra några säkra slutsatser av oxidationseffekten för fenoxysyror. Resultaten av summaparametrarna TOC och  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  tyder på oxidationspåverkan. Reduktionen är dock mindre då lakvattnet är koncentrerat. En reduktion av löst järn är tydlig efter alla oxidationsförsök. Även koncentrationen av löst mangan reduceras eller är oförändrad.
- Resultaten av oxidation med  $\text{KMnO}_4$  och slamvatten visade ingen reduktion av järn eller mangan. Manganhalten ökade proportionellt med tillsatsen av permanganatjoner och järnhalten var oförändrad. Resultaten kan troligen förklaras med att mer lättoxiderade föreningar oxideras före järn och mangan.  $\text{KMnO}_4$  bör därmed inte tillsättas till slamvattnet.
- Väteperoxid hade viss oxidationseffekt på järn i lakvattnet men dock inte i slamvattnet. Mangan- och aromathalterna var oförändrade.
- Oxidationsmedlen kaliumperoxodisulfat och Oxypro gav oförändrade halter av aromater i lakvattnet före och efter oxidationen.
- Fentons reagens kan oxidera aromater i lakvattnet. Oxidationseffekten var dock inte så stor som förväntat, vilket kan bero på att för låga doser av väteperoxid och järnjoner tillsattes. Mangan- och järnkoncentrationerna i lakvattnet var oförändrad före och efter oxidationen.
- Analysresultaten av nitrifikationshämningen visade att lakvattnet innehåller nitrifikationshämmande ämnen. En orsak till detta kan vara att vattnet innehåller en mycket hög kloridhalt, vilket kan verka hämmande på slammet som användes i analysen. Analysen i denna studie utfördes med slam från Louddens reningsverk i Stockholm och inkommande vatten till detta reningsverk har låg kloridhalt och slammet var därför inte acklimatiserat till den höga kloridhalten i lakvattnet. Kompletterande analyser bör därmed genomföras med ett slam som är anpassat till den höga klorhalten för att se eventuell effekt av andra ämnen.
- Vid ökad tillsats av  $\text{KMnO}_4$  ökar reduktionen av UV-absorptionen i lakvattnet. Kravet att användningen av oxidationsmedlet skall vara lätt att hantera i praktisk drift samt ej för kostsamt medför dock att lämplig mängd tillsatt kaliumpermanganat är högst 20 mg/l lakvatten. Det ger en reduktion av  $\text{UV}_{253,7}$  med ca 5-19 %.

## REFERENSER

### Tryckta referenser

- Aulin C. 1998. *Kunskapssammanställning om AFNs forskning rörande specifika organiska föreningar i deponier*. AFR-rapport 233. Naturvårdsverket. Stockholm
- Carlson K.H., Knocke W.R. 1999. Modelling Mn Oxidation With Potassium Permanganate. *Journal of Environmental Engineering* 125(10), pp. 892-896
- Chang R. 1998. *Chemistry*. Sixth edition. McGraw Hill, Inc. USA. ISBN: 0-07-011644-X
- Dilling J., Kaiser K. 2002. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry. *Water Research* 36(20), pp. 5037-5044
- Ficek J. K. 1973. Potassium Permanganate for Cleaner Air and Water. *Paint and Varnish Production*, may
- Gregory D., Carlson K. 2003. Effect of soluble Mn concentration on oxidation kinetics. *Journal AWWA* 95(1), pp. 98-108
- Haubry A., Hazard J-P. m.fl. 1991a. *Water treatment handbook vol. 1*. Sixth edition. Degrémont. Rueil-Malmaison Cedex France. pp. 131-280. ISBN: 2-9503984-1-3
- Haubry A., Hazard J-P. m.fl. 1991b. *Water treatment handbook vol. 2*. Sixth edition. Degrémont. Rueil-Malmaison Cedex France. pp. 1167-1239. ISBN: 2-9503984-1-3
- Hogland W., Berglund C., Bendz D., Engblom K., Flyhammar P., Leire E., Olsson J., Rosqvist H., Spångberg Å., Sundahl A-C., Åkesson M. 1994. *Deponering*. AFR-kompedium nr1. Avfallsforskningsrådet. Stockholm.
- Holmström H., Wallin K. 1999. *Sammanställning och diskussion av mätdata från lakvattenreningen vid Hovgårdens avfallsanläggning under åren 1994 – 1998*. Uppsala kommun. Uppsala
- Karanfil T., Schlautman M.A., Erdogan I. 2002. Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal AWWA* 94(12), pp. 68-80
- Kauppinen T. 1984. *Nordiska expertgruppen för gränsvärdesdokumentation 54. Klorfenoler*. Arbetarskyddsverket. Helsingfors Finland. ISBN: 91-7464-239-1
- Kitis M., Karanfil T., Wigton A., Kilduff J.E. 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research* 36(15), pp. 3834-3848
- Koyama O., Kamagata Y., Nakamura K. 1994. Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge. *Water Research* 28(4), pp. 895-899
- Montelius M. 1998. Varför ska organiskt avfall inte deponeras i framtiden? Motivering och internationell utblick. I: Spännar C., Öman C. (red.). *Deponins roll i det hållbara samhället, med inriktning mot organiska föreningar och organiskt material*. AFR-rapport 185. Naturvårdsverket. Stockholm. s 13
- Mårtensson L., Mathiasson L., Bergström S., Svensson B-M., Thörneby L., Hogland W. 2001. Efficiency of treatment methods – Emphasizing organic pollutants. *KALMAR ECO-TECH'01*, 26-28 november. Kalmar
- Naturvårdsverket. 1992. *Lakvattenbehandling – lokala metoder för behandling av lakvatten från avfallsupplag*. Rapport 4052. Stockholm. ISBN: 91-620-4052-9
- Naturvårdsverket. 1995. *Screeningmetod för bestämning av nitrifikationshämmning – vid drift av kommunala avloppsreningsverk*. Rapport 4424. Stockholm. ISBN: 91-620-620-4424-9
- Naturvårdsverket. 1996. *Aktionsplan avfall*. Rapport 4601. Naturvårdsverket förlag. Stockholm. ISBN: 91-620-4601-2
- Naturvårdsverket. 1998. *Organiska miljögifter – Ett svenskt perspektiv på ett internationellt problem*. monitor 16. fakthäfte. Stockholm
- Rügge K., Bjerg P.L., Mosbæk H., Christensen T.H. 1998. Fate of MCPP and atrazine in aerobic landfill leachate plume (Grindsted, Denmark). *Department of Environmental Science and Engineering/ Groundwater Research Centre, Technical University of Denmark*. Lyngby Denmark
- Rügge K., Juhler R.K., Broholm M.M., Bjerg P.L. 2002. Degradation of the (R)- and (S)-enantiomers of the herbicides MCPP and dichlorprop in a continuous field-injection experiment. *Water Research* 36(16), pp. 4160-4164



- RVF. 2001a. *Avfallsanläggningar med deponering – Statistik 2000*. RVF rapport 01:11. Svenska Renhållningsverksföreningen. Malmö
- RVF. 2001b. *Förbränning av avfall – En kunskapssammanställning om dioxiner*. RVF rapport 01:13. Svenska Renhållningsverksföreningen. Malmö
- Singer P.C., Reckhow D.A. 1999. Chemical oxidation. In: Letterman R.D. (ed.). *Water Quality & Treatment – A handbook of Community Water Supplies*. Fifth edition. Mc Graw-Hill, Inc. USA. pp. 12.1-12.51. ISBN: 0-07-001659-3
- Skoog D.A., West D.M. 1963. *Fundamentals of analytical chemistry*. Second edition. Holt, Rinehart and Winston, Inc. London England. ISBN: 0-03-910129-0
- Stockholm Vatten. 1991. *Avloppsvatten från industrier*. Stockholm Vatten AB, Industri och samhälle. Stockholm
- Stråe D. 2000. *Översilning med intermittent beskickning – nitrifikationsmetod för lokal behandling av lakvatten från avfallsupplag*. Examensarbete 35. Avdelningen för vatenvårdslära. SLU. Uppsala
- Stumm W., Morgan J.J. 1970. *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, Inc. New York USA. ISBN: 0-471-83496-3
- Uppsala kommun. 2002. *Riktlinjer för utsläpp av avloppsvatten från industrier och andra verksamheter*. Uppsala
- Uppsala kommun. 2003. *Miljörapport 2002 - Hovgårdens avfallsanläggning*. Uppsala
- Vella P.A., Deshinsky G., Boll J. E., Munder J., Joyce W. M. 1990. Treatment of Low Level Phenols with Potassium Permanganate. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* 62(7), pp. 907-914.
- Van Benschoten J.E., Lin W., Knoke W.R. 1991. Kinetic Modeling of Mn (II) Oxidation by Chlorine Dioxide and Potassium Permanganate. *Environmental Science and Technology* 26(7), pp. 1327-1333
- VAV. 1989. *Organiska föroreningar i kommunalt avloppsvatten och slam*. VAV M68. Svenska Vatten- och Avloppsverksföreningen. Stockholm
- Walton J., Labine P., Reidies A. 1992. The Chemistry of Permanganate in Degradative Oxidations. In: Eckenfelder W.W., Bowers A.R., Roth J.A. (ed.). *Chemical oxidation - Technologies for the Nineties*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster USA. pp. 205-218. ISBN: 87762-895-5
- Öberg L. 1990. *Transformation of Chlorophenols by Peroxidases*. Centraltryckeriet Umeå. Umeå. ISBN: 91-7174-483-5
- Öman C. 1998a. *Emissions of organic compounds from landfills*. AFR-report 193. Naturvårdsverket. Stockholm.
- Öman C. 1998b. Öppnande av seminariet. I: Spännar C., Öman C. (red.) *Deponins roll i det hållbara samhället, med inriktning mot organiska föreningar och organiskt material*. AFR-rapport 185. Naturvårdsverket. Stockholm. s 4
- Öman C., Malmberg M., Wolf-Watz C. 2000a. *Utveckling av metoder för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag – slutrapport*. IVL rapport B 1353. Stockholm
- Öman C., Malmberg M., Wolf-Watz C. 2000b. *Handbok för lakvattenbedömning - Metodik för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag*. IVL rapport B 1354. Stockholm

## Internet-referenser

- Naturvårdsverket. 2002-06-19. Alkalinitet och försurningspåverkan hos grundvatten. <http://www.naturvardsverket.se>. 2003-09-04
- MERCK.1. 2003-01-11. Safety Data Sheet katalognummer 108556. <http://www.chemdat.de>. 2003-09-17
- MERCK.2. 2002-09-28. Safety Data Sheet katalognummer 105091. <http://www.chemdat.de>. 2003-09-17
- RVF. Svensk avfallshantering – Avfallsmängder 2001. <http://www.rvf.se/startsidan.html>. 2003-11-10
- US Peroxide.1. Introduction to hydrogen peroxide - environmental application overview. <http://www.h2o2.com/intro/overview.html>. 2003-04-03
- US Peroxide.2. Fentons reagent – iron-catalyzed hydrogen peroxide. <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html> 2003-04-09

MSDS. Potassium persulfate. Material Safety Data Sheet. <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/p6027.htm>. 2003-05-09

Lunds Universitet. 1998-01-21. Bestämning av fenoxisyror i naturvatten. <http://www.ecotox.lu.se/vaxjo/mk2/projekt/mkproj.html#fenox>. 2003-06-05

### **Personliga meddelanden**

Borg Ulla. Laboratorieassistent, Vattenlaboratoriet, Uppsala kommun. 018-727 42 33. 2003-08-13

Holmström Hans. Utredningsingenjör, VA- och avfallskontoret, Uppsala kommun, 018-727 42 06. 2003-10-01

Kreuger Jenny. Forskare, Institutionen för markvetenskap, SLU. 018-67 24 62. 2003-06-18

Pettersson Bodil. Laboratoriechef, Vattenlaboratoriet, Uppsala kommun. 018-727 42 35. 2004-02-13

### **Ej tryckta referenser**

Bio-Produktions Ltd. 2002. *Produktinformationsblad Oxypro*. Hawkhurst, Kent. Importör: Real Biotech AB, Vällingby

EIAG, Environmental Impact Analysis Group. 2000. *Test report no. 5247*. Reference 5614/1/ox. UK

## Bilaga 1 – analysresultat av dioxiner



ALcontrol Laboratories

RAPPORT 010-742

Sida: 1 (2)

Datum: 2000-11-23

**Uppdrag:** BESTÄMNING AV POLYKLORERADE  
DIBENSODIOXINER/DIBENSOFURANER

**Uppdragsgivare:** Vattenlaboratoriet, Stallängsg. 3, 753 18 Uppsala

**Mätmetod:** Bestämningen är utförd med hjälp av högupplösande gaskromatografi och massfragmentografi (HRGC/LRMS). Resultaten är **kompenserade** för förluster orsakade av extraktion och upparbetning.

**Ankomstdatum:** 2000-10-26

**Provbennämning:** Lakvatten D2

Logg nr: 010-742

### Mätresultat:

	ng/l		ng/l
2378 TCDD	<0,008	2378 TCDF	<0,001
Summa TCDD	<0,1	Summa TCDF	<0,01
12378 PnCDD	<0,002	12378 PnCDF	<0,001
Summa PnCDD	<0,02	23478 PnCDF	<0,001
		Summa PnCDF	<0,02
123478 HxCDD	<0,002	123478 HxCDF	<0,001
123678 HxCDD	<0,003	123678 HxCDF	<0,001
123789 HxCDD	<0,005	234678 HxCDF	<0,001
Summa HxCDD	<0,02	123789 HxCDF	<0,001
		Summa HxCDF	<0,004
1234678 HpCDD	<0,002	1234678 HpCDF	0,0065
Summa HpCDD	<0,003	1234789 HpCDF	0,0013
		Summa HpCDF	0,011
OCDD	0,014	OCDF	0,032
TCDD-ekvivalenter enligt I-TEQ			0,011 ng/l <sup>a)</sup>
TCDD-ekvivalenter enligt I-TEQ			0,00012 ng/l <sup>b)</sup>

Om massan för en eller flera kongener är under den nedre detektionsgränsen rapporteras två I-TEQ-halter.

a) med massan av de kongener som är under den nedre detektionsgränsen satta lika med den nedre detektionsgränsen.

b) med massan av dessa kongener satta till noll.

master\und\analys\dioxin\010-742-743he

Miljölaboratoriet i Nyköping AB  
Östra Långdgatan 7 • Box 154 • 611 24 Nyköping  
Tel: 0155-29 20 50 • Fax: 0155-29 20 58  
org.nr: 556496-1521 • Styrelsens säte: Nyköping

## Bilaga 1 – analysresultat av dioxiner



ALcontrol Laboratories

RAPPORT 010-742

Sida: 2 (2)  
Datum: 2000-11-23

Utbyte av interna standarder tillsatta till provet före extraktion och upparbetning	<sup>13</sup> C 2378 TCDD	94 %
	<sup>13</sup> C 2378 TCDF	93 %
	<sup>13</sup> C 12378 PnCDD	88 %
	<sup>13</sup> C 123678 HxCDD	81 %
	<sup>13</sup> C OCDD	92 %

De angivna resultaten är **kompenserade** för utbyte av interna standarder enligt följande mall:

TCDD	mot intern standard	<sup>13</sup> C 2378 TCDD
TCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C 2378 TCDF
PnCDD, PnCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C 12378 PnCDD
HxCDD, HxCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C 123678 HxCDD
HpCDD, HpCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C OCDD
OCDD, OCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C OCDD

Nyköping 2000-11-23

Teknisk ansvarig:

Helena Cedergren

master\und\analys\dioxin\010-742-743bc

Miljölaboratoriet i Nyköping AB  
Östra Långdgatan 7 • Box 154 • 611 24 Nyköping  
Tel: 0155-29 20 50 • Fax: 0155-29 20 58  
org.nr. 556496-1521 • Styrelsens säte: Nyköping

## Bilaga 1 – analysresultat av dioxiner



ALcontrol Laboratories

RAPPORT 010-743

Sida: 1 (2)  
Datum: 2000-11-23

**Uppdrag:** BESTÄMNING AV POLYKLORERADE  
DIBENSODIOXINER/DIBENSOFURANER

**Uppdragsgivare:** Vattenlaboratoriet, Stallängsg. 3, 753 18 Uppsala

**Mätmetod:** Bestämningen är utförd med hjälp av högupplösande gaskromatografi och massfragmentografi (HRGC/LRMS). Resultaten är **kompenenserade** för förluster orsakade av extraktion och upparbetning.

**Ankomstdatum:** 2000-10-26

**Provbenaämning:** Lakvatten A1

Logg nr: 010-743

### Mätresultat:

	ng/l		ng/l
2378 TCDD	< 0,01	2378 TCDF	< 0,001
Summa TCDD	< 0,09	Summa TCDF	< 0,01
12378 PnCDD	< 0,001	12378 PnCDF	< 0,001
Summa PnCDD	< 0,01	23478 PnCDF	< 0,001
		Summa PnCDF	< 0,008
123478 HxCDD	< 0,002	123478 HxCDF	< 0,001
123678 HxCDD	< 0,002	123678 HxCDF	< 0,001
123789 HxCDD	< 0,003	234678 HxCDF	< 0,001
Summa HxCDD	< 0,02	123789 HxCDF	< 0,001
		Summa HxCDF	< 0,01
1234678 HpCDD	< 0,001	1234678 HpCDF	< 0,001
Summa HpCDD	< 0,002	1234789 HpCDF	< 0,001
		Summa HpCDF	< 0,001
OCDD	< 0,004	OCDF	< 0,001
TCDD-ekvivalenter enligt I-TEQ		< 0,012 ng/l	

master\und\analys\dioxin\010-742-743hc

Miljölaboratoriet i Nyköping AB  
Östra Långgatan 7 • Box 154 • 611 24 Nyköping  
Tel: 0155-29 20 50 • Fax: 0155-29 20 58  
org.nr: 556496-1521 • Styrelsens säte: Nyköping

## Bilaga 1 – analysresultat av dioxiner



ALcontrol Laboratories

RAPPORT 010-743

Sida: 2 (2)

Datum: 2000-11-23

Utbyte av interna standarder tillsatta till provet före extraktion och upparbetning	<sup>13</sup> C 2378 TCDD	94 %
	<sup>13</sup> C 2378 TCDF	94 %
	<sup>13</sup> C 12378 PnCDD	94 %
	<sup>13</sup> C 123678 HxCDD	88 %
	<sup>13</sup> C OCDD	96 %

De angivna resultaten är **kompenserade** för utbyte av interna standarder enligt följande mall:

TCDD	mot intern standard	<sup>13</sup> C 2378 TCDD
TCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C 2378 TCDF
PnCDD, PnCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C 12378 PnCDD
HxCDD, HxCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C 123678 HxCDD
HpCDD, HpCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C OCDD
OCDD, OCDF	mot intern standard	<sup>13</sup> C OCDD

Nyköping 2000-11-23

Teknisk ansvarig:

Helena Cedergren

master\vm\analys\dioxin\010-742-743bc

Miljölaboratoriet i Nyköping AB  
Östra Långgatan 7 • Box 154 • 611 24 Nyköping  
Tel: 0155-29 20 50 • Fax: 0155-29 20 58  
org.nr: 556496-1521 • Styrelsens säte: Nyköping

## **TIDIGARE PUBLIKATIONER**

### **Biometri och teknik**

#### ***Examensarbeten***

04:01 Niclas Ericsson. Uthållig sanitet i Peru – En förstudie i staden Picota.

04:02 Cecilia Ekvall. LCA av dricksvattendesinfektion – en jämförelse av klor och UV-ljus.

### **Biometri och informatik**

#### ***Institutionsrapporter***

- 81 Olsson, U. & Sikk, J. Fourth Nordic-Baltic Agrometrics Conference, Uppsala, Sweden, June 15-17, 2003. Conference proceedings.
- 80 Edlund, T. Pluripolar Completeness of Graphs and Pseudocontinuation. Licentiatavhandling.
- 79 Nilsson, K. Macrolide antibiotics – mode of action and resistance mechanisms. Licentiatavhandling.
- 78 Sahlin, U. Analysis of forest field data with a spatial approach. Examensarbete.
- 77 Seeger, P. Nested t by 2 Row-Column-Designs suitable for bridge competitions.
- 76 Wörman, A. Low-Velocity Flows in Constructed Wetlands: Physico-Mathematical Model and Computer Codes in Matlab-Environment.
- 75 Huber, K.T., Moulton, V. & Steel, M. Four characters suffice to convexly define a phylogenetic tree.
- 74 Ekbohm, G. Induktion, biometri, vetenskap.
- 73 Huber, K.T., Moulton, V. & Semple, C. Replacing cliques by stars in quasi-median graphs.
- 72 Huber, K.T. Recovering trees from well-separated multi-state characters.
- 71 Holland, B.R., Huber, K.T., Dress, A. & Moulton, V.  $\delta$ -plots: A tool for analyzing phylogenetic distance data.
- 70 Huber, K.T., Koolen, J.H. & Moulton, V. The Tight Span of an Antipodal Metric Space: Part II – Geometrical Properties.
- 69 Huber, K.T., Langton, M., Penny, D., Moulton, V. & Hendy, Michael. Spectronet: A package for computing spectra and median networks.
- 68 Åsenblad, N. Multivariate Linear Normal Models for the Analysis of Cross-Over Designs. Filosofie Licentiatavhandling i biometri med inriktning mot matematisk statistik.

## **Lantbruksteknik**

### ***Institutionsrapporter***

- 248 2002 Lundh, J-E., Huisman, M. En jämförande studie av några maskinella och motormanuella röjningsmetoder utmed järnväg – uppföljning av skottutveckling efter röjning samt utvärdering av selektiv röjning.
- 249 2002 Ljungberg, D Gebresenbet, G Eriksson, H SAMTRA - samordning av godstransporter: Undersökning av möjligheter och hinder för samordnad varudistribution i centrala Uppsala.
- 250 2002 Larsolle, A., Wretblad, P. & Westberg, C. A comparison of biological effect and spray liquid distribution and deposition for different spray application techniques in different crops.
- 251 2003 Tidåker, P. Life Cycle Assessment of Grain Production Using Source-Separated Human Urine and Mineral Fertiliser.
- 252 2003 Perez Porras, J., Gebresenbet, G. Biogas development in developing countries.
- 253 2003 Wikner, I. Environmental conditions in typical cattle transport vehicles in Scandinavia.
- 254 2003 Sundberg, C. Food waste composting – effects of heat, acids and size.
- 255 2003 Nilsson, D. Harvesting and handling of flax for the production of short fibres under Swedish conditions. A literature review.

### ***Institutionsmeddelanden***

- 02:01 Fredriksson, H. Storskalig sommarskörd av vass - energiåtgång, kostnader och flöden av växtnäring för system med skörd och efterföljande behandling.
- 02:02 Björklund, A. Latrin och matavfall i kretslopp i Stockholms skärgård.
- 02:03 Jannes, S. Hantering av slaggvatten på högdalenverket – ett helhetsgrepp på hanteringen av förorenade vattenströmmar till och från slaggvattensystemet.
- 02:04 Flodman, M. Emissioner av metan, lustgas och ammoniak vid lagring av avvattnat rötslam.
- 02:05 Andersson, A. & Jensen, A. Flöden och sammansättning på BDT-vatten, urin, fekalier och fast organiskt avfall i Gebers.
- 02:06 Hammar, M. Organiskt avfall för biogas produktion i Götene, Lidköping, Skara och Vara kommuner
- 02:07 Nilsson, D. Småskalig uppvärmning med biobränslen. Kurskompendium.
- 03:01 Sjöberg, C. Lokalt omhändertagande av restprodukter från enskilda avlopp i Oxundaåns avrinningsområde.
- 03:02 Nilsson, D. Production and use of flax and hemp fibres. A report from study tours to some European countries.
- 03:03 Rogstrand, G. Beneficial Management for Composting of Poultry Litter and Yard-Trimming- Environmental Impacts, Compost Product Quality and Food Safety.



- 03:04 Lundborg, M. Inverkan av hastighet och vägförhållande på bränsleförbrukning vid körning med traktor.
- 03:05 Ahlgren, S. Environmental impact of chemical and mechanical weed control in agriculture. A comparing study.

Denna meddelandeserie som utges av Institutionen för biometri och teknik, SLU, innehåller, examensarbeten samt övriga uppsatser som anses lämpliga att publicera i denna form. Tidigare nummer redovisas på de sista sidorna och kan i mån av tillgång anskaffas från institutionen.

This series is published by the Department of Biometry and Engineering, Swedish University of Agricultural Sciences. It contains master thesis as well as other reports or papers considered suitable for publication in this form. Earlier issues are listed on the last pages and can be obtained - if still available - upon application to the department.

---

DISTRIBUTION:

SLU

Institutionen för biometri och teknik

Box 7032

750 07 UPPSALA

Tel. 018-67 10 00

pdf.fil: [www.bt.slu.se](http://www.bt.slu.se)

SLU

Department of Biometry and Engineering

Box 7032

S-750 07 UPPSALA

SWEDEN

Phone +46 18 671000

---